

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Oktober 2002 (03.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/076999 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07F 17/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/02831**

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. März 2002 (14.03.2002)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
101 14 345.1 23. März 2001 (23.03.2001) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OSTOJA-
STARZEWSKI, Karl-Heinz, Aleksander [DE/DE];**
Jeschkenweg 10, 61118 Bad Vilbel (DE). **XIN, Bruce,**
S. [JP/JP]; Suite 225, Aobadai Daini Apt., Tsutsujigaoka,
Aoba-ku, Yokohama, 227 0055 (JP).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).**

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)**

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/076999 A1

(54) Title: **CATALYSTS CHARACTERIZED BY A DONOR-ACCEPTOR INTERACTION**

(54) Bezeichnung: **KATALYSATOREN MIT EINER DONOR-AKZEPTOR-WECHSELWIRKUNG**

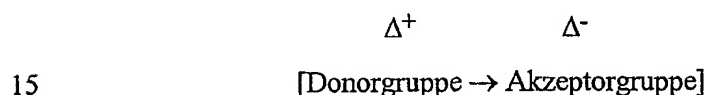
(57) Abstract: The invention relates to compounds in which a transition metal is complexed with two ligand systems and the two systems are reversibly interlinked by at least one bridge from a donor and an acceptor, and at least one substituent on the acceptor group is a fluorinated aryl group. The invention also relates to the use of the inventive compounds as catalysts and to a method for polymerizing olefins.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verbindungen, in denen ein Übergangsmetall mit zwei Liganden-Systemen komplexiert ist und die beiden Systeme durch mindestens eine Brücke aus einem Donor und einem Akzeptor reversibel miteinander verbunden sind, wobei mindestens ein Substituent an der Akzeptorgruppe ein fluorierter Arylrest ist, die Verwendung dieser Verbindungen als Katalysatoren und ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen.

Katalysatoren mit einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verbindungen, in denen ein Übergangsmetall mit zwei Liganden-Systemen komplexiert ist und die beiden Systeme
5 durch mindestens eine Brücke aus einem Donor und einem Akzeptor reversibel miteinander verbunden sind, wobei mindestens ein Substituent an der Akzeptorgruppe ein fluorierter Arylrest ist, die Verwendung dieser Verbindungen als Katalysatoren und ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen.

10 Die zwischen dem Donoratom und dem Akzeptoratom entstehende koordinative Bindung erzeugt in der Donorgruppe eine positive (Teil)Ladung und in der Akzeptorgruppe eine negative (Teil)Ladung:



Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf die Verwendung dieser Katalysatoren mit einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung als Polymerisationskatalysatoren.

20 Metallocene als π -Komplex-Verbindungen und ihr Einsatz als Katalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen sind seit langem bekannt (EP-A-129 368 und die darin zitierte Literatur). Aus EP-A-129 368 ist weiterhin bekannt, dass Metallocene in Kombination mit Aluminiumalkyl/Wasser als Cokatalysatoren wirksame Systeme für die Polymerisation von Ethylen darstellen (so wird beispielsweise aus ca. 1 mol Trimethylaluminium und 1 mol Wasser Methylaluminoxan = MAO gebildet. Auch andere
25 stöchiometrische Verhältnisse wurden schon mit Erfolg angewandt (WO 94/20506)). Es sind auch bereits Metallocene bekannt, deren Cyclopentadienylgerüste miteinander durch eine Brücke kovalent verknüpft sind. Als Beispiel für die zahlreichen Patente und Anmeldungen auf diesem Gebiet sei EP-A 704 461 erwähnt, worin die darin
30 genannte Verknüpfungsgruppe eine (substituierte) Methylengruppe oder Ethylengruppe, eine Silylengruppe, eine substituierte Silylengruppe, eine substituierte

Germylengruppe oder eine substituierte Phosphingruppe darstellt. Auch in EP-A 704 461 sind die verbrückten Metallocene als Polymerisationskatalysatoren für Olefine vorgesehen.

- 5 Katalysatoren mit einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung und ihre Verwendung als Polymerisationskatalysatoren sind im Prinzip bekannt.

So beschreibt WO-A-98/01455 Verbindungen, in denen ein Übergangsmetall mit zwei π -Systemen, und zwar insbesondere mit aromatischen π -Systemen (Metallocene) komplexiert ist und die beiden Systeme durch mindestens eine Brücke aus einem
10 Donor und einem Akzeptor reversibel miteinander verbunden sind, wobei die Donor- bzw. Akzeptoratome als Substituenten an den π -Systemen gebunden sind, sowie ihre Verwendung als Polymerisationskatalysatoren.

- 15 WO-A-98/45339 beschreibt Verbindungen, in denen ein Übergangsmetall mit zwei π -Systemen, und zwar insbesondere mit aromatischen π -Systemen (Metallocene) komplexiert ist und die beiden Systeme durch mindestens eine Brücke aus einem Donor und einem Akzeptor reversibel miteinander verbunden sind, wobei mindestens eines der Donor- bzw. Akzeptoratome Teil des jeweils zugehörigen π -Systems ist, sowie ihre
20 Verwendung als Polymerisationskatalysatoren.

Die Patentanmeldungen WO-A-98/01483 bis WO-A-98/01487 beschreiben technische Polymerisationsverfahren unter Einsatz der beschriebenen Katalysatoren mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkung.

25

Es ist aus diesen Dokumenten bekannt, dass die Katalysatoren mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkung vorteilhaft als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation eingesetzt werden können.

Überraschend war für den Fachmann jedoch, dass sich besonders vorteilhafte Katalysatoren mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkung herstellen lassen, wenn man spezielle Substitutionsmuster an der Akzeptorgruppe auswählt.

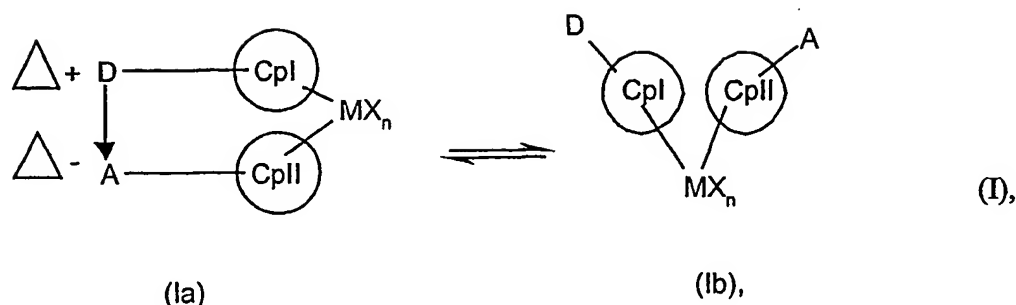
5 Gegenstand der Erfindung sind somit Übergangsmetallverbindungen mit zwei π -Systemen und mindestens einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen diesen π -Systemen, dadurch gekennzeichnet, dass diese Übergangsmetallverbindungen an wenigstens einem Akzeptoratom mindestens eine fluorsubstituierte Arylgruppe besitzen.

10 Erfindungsgemäße π -Systeme sind substituiertes und nicht substituiertes Ethylen, Allyl, Pentadienyl, Benzyl, Butadien, Benzol, das Cyclopentadienylanion und die sich durch Ersatz mindestens eines C-Atoms durch ein Heteroatom ergebenden Spezies. Unter den genannten Spezies sind die cyclischen bevorzugt. Die Art der
15 Koordination solcher Liganden (π -Systeme) zum Metall kann vom σ -Typ oder vom π -Typ sein.

Als Übergangsmetallverbindungen mit mindestens einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung eignen sich die in den Anmeldungen WO-A-98/01455, WO-A-98/45339,
20 WO-A-98/01483 bis WO-A-98/01487 beschriebenen Übergangsmetallverbindungen mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, dadurch gekennzeichnet, dass diese Übergangsmetallverbindungen an der Akzeptorgruppe fluorsubstituierte Arylgruppen besitzen.

25 Insbesondere eignen sich Metallocen-Verbindungen der Formel

- 4 -



in der

5 Cpl und CplII zwei gleiche oder verschiedene Carbanionen mit einer Cyclopentadienyl-
haltigen Struktur darstellen, in denen eines bis alle H-Atome durch gleiche oder
verschiedene Reste aus der Gruppe von linearem oder verzweigtem C₁-C₂₀-
Alkyl, das 1-fach bis vollständig durch Halogen, 1-3fach durch Phenyl sowie 1-
3fach durch Vinyl substituiert sein kann, C₆-C₁₂-Aryl, Halogenaryl mit 6 bis 12
C-Atomen, Organometall-Substituenten, wie Silyl, Trimethylsilyl, Ferrocenyl
10 sowie 1- oder 2-fach durch D und A substituiert sein können.

D ein Donoratom bedeutet, das zusätzlich Substituenten tragen kann und das in
seinem jeweiligen Bindungszustand mindestens über ein freies Elektronenpaar
verfügt,

15 A ein Akzeptoratom bedeutet, das wenigstens eine fluorsubstituierte Arylgruppe,
bevorzugt jedoch ausschließlich fluorsubstituierte Arylgruppen, als Substi-
tuenten trägt und das in seinem jeweiligen Bindungszustand eine Elektronen-
paar-Lücke aufweist,

20 wobei D und A durch eine reversible koordinative Bindung derart verknüpft sind, dass
die Donorgruppe eine positive (Teil)Ladung und die Akzeptorgruppe eine negative
(Teil)Ladung annehmen,

25 M für ein Metall der Gruppen 3-7 des Periodensystems der Elemente nach
IUPAC (1985) einschließlich der Lanthaniden und Actiniden steht,

X ein Anionäquivalent bedeutet und

n in Abhängigkeit von der Ladung von M die Zahl Null, Eins, Zwei, Drei oder
5 Vier bedeutet.

Das erste und das zweite Carbanion CpI und CpII mit einem Cyclopentadienylgerüst können gleich oder verschieden sein. Das Cyclopentadienylgerüst kann beispielsweise eines aus der Gruppe von Cyclopentadien, substituiertem Cyclopentadien, Inden, substituiertem Inden, Fluoren und substituiertem Fluoren, wobei Fluoren und substituiertes Fluoren besonders bevorzugt sind. Als Substituenten seien 1 bis 4 je
10 Cyclopentadien-, bzw. ankondensiertem Benzolring genannt. Diese Substituenten können C₁-C₂₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl oder iso-Butyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, wie
15 Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy oder iso-Butoxy, Hexoxy, Octyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy, Hexadecyloxy, Octadecyloxy, Eicosyloxy, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, C₆-C₁₂-Aryl, wie Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, wie Toly, Ethylphenyl, (i-)Propylphenyl, (i-/tert.)Butylphenyl, Xyl, Halogenphenyl, wie Fluor-, Chlor-, Bromphenyl, Difluorphenyl, Trifluorphenyl, Tetrafluorphenyl, Pentafluorphenyl, Pentachlorphenyl, Naphthyl oder Biphenyl, Triorganyl-silyl, wie Trimethylsilyl (TMS), Ferrocenyl sowie D bzw. A, wie oben definiert, sein. Ankondensierte aromatische Ringe können ferner teilweise oder vollständig hydriert sein, so dass lediglich die Doppelbindung bestehen bleibt, an der sowohl der ankondensierte Ring als auch der Cyclopentadienring Anteil haben. Weiterhin können Benzolringe, wie im Inden oder
20 Fluoren, einen oder zwei ankondensierte weitere Benzolringe enthalten. Noch weiterhin können der Cyclopentadien- bzw. Cyclopentadienylring und ein ankondensierter Benzolring gemeinsam einen weiteren Benzolring ankondensiert enthalten. Solche Cyclopentadiengerüste sind in Form ihrer Anionen ausgezeichnete Liganden für Übergangsmetalle, wobei jedes Cyclopentadienyl-Carbanion der genannten, gegebenenfalls
25 substituierten Form eine positive Ladung des Zentralmetalls im Komplex kompensiert.

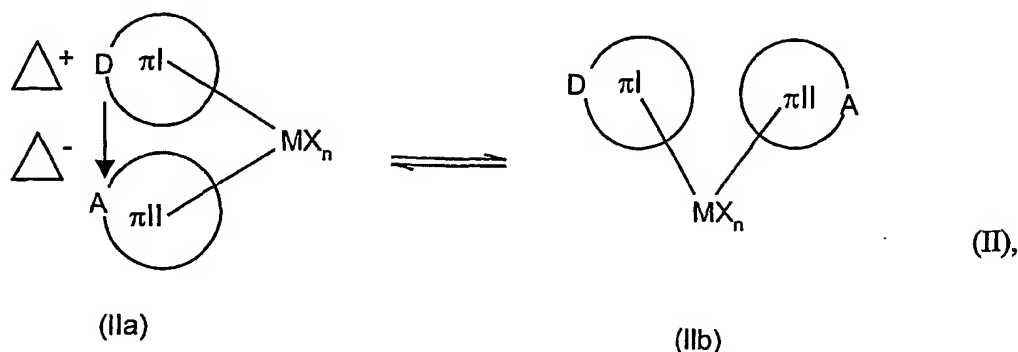
Einzelbeispiele für solche Carbanionen sind: Cyclopentadienyl, Methyl-cyclopentadienyl, 1,2-Dimethyl-cyclopentadienyl, 1,3-Dimethyl-cyclopentadienyl, Indenyl, Phenylindenyl, 1,2-Diethyl-cyclopentadienyl, Tetramethyl-cyclopentadienyl, Ethyl-cyclopentadienyl, n-Butyl-cyclopentadienyl, n-Octyl-cyclopentadienyl, β -Phenyl-propyl-cyclopentadienyl, Tetrahydroindenyl, Propyl-cyclopentadienyl, t-Butyl-cyclopentadienyl, Benzyl-cyclopentadienyl, Diphenylmethyl-cyclopentadienyl, Trimethylgermyl-cyclopentadienyl, Trimethylstannyl-cyclopentadienyl, Trifluormethyl-cyclopentadienyl, Trimethylsilyl-cyclopentadienyl, Pentamethylcyclopentadienyl, Fluorenyl, Tetrahydro- bzw. Octahydro-fluorenyl, am Sechsring benzoanellierte Fluorenyle und Indenyle, N,N-Dimethylamino-cyclopentadienyl, Dimethylphosphino-cyclopentadienyl, Methoxy-cyclopentadienyl, Dimethylboranyl-cyclopentadienyl, (N,N-Dimethylaminomethyl)-cyclopentadienyl.

Der Index n nimmt in Abhängigkeit von der Ladung von M den Wert Null, Eins, Zwei, Drei oder Vier, bevorzugt Null, Eins oder Zwei an. Die oben genannten Metalle der Gruppen 3-7 können nämlich, unter anderem abhängig von ihrer Zugehörigkeit zu den Nebengruppen, Wertigkeiten/Ladungen von Zwei bis Sechs, bevorzugt Zwei bis Vier annehmen, von denen durch die Carbanionen der Metallocen-Verbindung jeweils zwei kompensiert werden. Im Falle von La^{3+} nimmt demnach der Index n den Wert Eins und im Falle von Zr^{4+} den Wert Zwei an; bei Sm^{2+} wird $n = \text{Null}$.

Für die Herstellung der Verbindungen (I) verweisen wir auf WO-A-98/45339.

Weiterhin eignen sich insbesondere Metallocen-Verbindungen der Formel (II).

- 7 -



in der

5 πI und πII voneinander verschiedene geladene oder elektrisch neutrale π -Systeme darstellen, die ein- oder zweifach mit ungesättigten oder gesättigten Fünf- oder Sechsringen kondensiert sein können,

10 D ein Donoratom bedeutet, das Substituent von πI oder Teil des π -Systems von πI ist und das in seinem jeweiligen Bindungszustand mindestens über ein freies Elektronenpaar verfügt,

15 A ein Akzeptoratom bedeutet, das Substituent von πII oder Teil des π -Systems von πII ist und das in seinem jeweiligen Bindungszustand eine Elektronenpaar-Lücke aufweist,

wobei D und A durch eine reversible koordinative Bindung derart verknüpft sind, dass die Donorgruppe eine positive (Teil)Ladung und die Akzeptorgruppe eine negative (Teil)Ladung annehmen und wobei mindestens eines von D und A Teil des jeweils zugehörigen π -Systems ist,

20

wobei D seinerseits Substituenten tragen kann,
und A wenigstens eine fluorsubstituierte Arylgruppe, bevorzugt jedoch ausschließlich fluorsubstituierte Arylgruppen, als Substituenten trägt,

wobei jedes π -System bzw. jedes ankondensierten Ringsystem eines oder mehrere D oder A oder D und A enthalten kann und

5 wobei in πI und πII in der nicht kondensierten oder in der kondensierten Form unabhängig voneinander eines bis alle H-Atome des π -Systems durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe von linearem oder verzweigtem C_1 - C_{20} -Alkyl, das 1-fach bis vollständig durch Halogen, 1-3fach durch Phenyl sowie 1-3fach durch Vinyl substituiert sein kann, C_6 - C_{12} -Aryl, Halogenaryl mit 6 bis 12 C-Atomen sowie ein- oder zweifach durch D und A substituiert sein können, so dass die reversible
10 koordinative D \rightarrow A-Bindung (i) zwischen D und A, die beide Teile des jeweiligen π -Systems oder des ankondensierten Ringsystems sind, oder (ii) von denen D oder A Teil des π -Systems oder des ankondensierten Ringsystems und das jeweils andere Substituent des nicht kondensierten π -Systems oder des ankondensierten Ringsystems ist oder (iii) sowohl D als auch A solche Substituenten sind, wobei im Falle
15 von (iii) mindestens ein zusätzliches D oder A oder beide Teile des π -Systems oder des ankondensierten Ringsystems ist (sind), ausgebildet wird,

M für ein Metall der Gruppen 3-7 des Periodensystems der Elemente nach IUPAC (1985) einschließlich der Lanthaniden und Actiniden steht,
20

X ein Anionäquivalent bedeutet und

n in Abhängigkeit von den Ladungen von M sowie denen von πI und πII die Zahl Null, Eins, Zwei, Drei oder Vier bedeutet.
25

Erfindungsgemäße π -Systeme sind substituiertes und nicht substituiertes Ethylen, Allyl, Pentadienyl, Benzyl, Butadien, Benzol, das Cyclopentadienylanion und die sich durch Ersatz mindestens eines C-Atoms durch ein Heteroatom ergebenden Spezies. Unter den genannten Spezies sind die cyclischen bevorzugt. Die Art der
30 Koordination solcher Liganden (π -Systeme) zum Metall kann vom σ -Typ oder vom π -Typ sein.

Besonders bevorzugt sind Sandwich-Strukturen, in denen die beiden π -Systeme ausgewählt sind aus Cyclopentadienyl (cp), Indenyl (ind) und Fluorenyl (flu), insbesondere:

5

cp-cp

cp-ind

cp-flu

ind-ind

10

ind-flu

flu-flu

Der Index n nimmt in Abhängigkeit von der Ladung von M den Wert Null, Eins, Zwei, Drei oder Vier, bevorzugt Null, Eins oder Zwei an. Die oben genannten Nebengruppenmetalle können nämlich, unter anderem abhängig von ihrer Zugehörigkeit zu den Nebengruppen, Wertigkeiten/Ladungen von Zwei bis Sechs, bevorzugt Zwei bis Vier annehmen, von denen durch die Carbanionen der Metallocen-Verbindung jeweils zwei kompensiert werden. Im Falle von La^{3+} nimmt demnach der Index n den Wert Eins und im Falle von Zr^{4+} den Wert Zwei an; bei Sm^{2+} wird n = Null.

20

Bei der Ausbildung der Metallocen-Struktur gemäß obiger Formel (I) oder (II) wird je eine positive Ladung des Übergangsmetalls M durch je ein Cyclopentadienyl-haltiges Carbanion kompensiert. Noch verbleibende positive Ladungen am Zentralatom M werden durch weitere, zumeist einwertige Anionen X abgesättigt, von denen zwei gleiche oder verschiedene auch miteinander verknüpft sein können (Dianionen $\overset{\curvearrowright}{\text{X X}}$), beispielsweise einwertig oder zweiwertig negative Reste aus gleichen oder verschiedenen, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Aminen, Phosphinen, Thioalkoholen, Alkoholen oder Phenolen. Einfache Anionen wie CR_3^- , NR_2^- , PR_2^- , OR^- , SR^- usw. können durch gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoff- oder Silan-Brücken verbunden sein, wobei Dianionen entstehen und die Anzahl der Brückenatome 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 betragen kann, bevorzugt

30

sind 0 bis 4 Brückenatome, besonders bevorzugt 1 oder 2 Brückenatome. Die Brückenatome können außer H-Atomen noch weitere KW-Substituenten R tragen. Beispiele für Brücken zwischen den einfachen Anionen sind etwa $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $\text{CH}=\text{CH}$, $-(\text{CH}=\text{CH})_2-$, $-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2-$. Beispiele für X sind: Hydrid, Chlorid, Methyl, Ethyl, Phenyl, Fluorid, Bromid, Iodid, der n-Propylrest, der i-Propylrest, der n-Butylrest, der Amylrest, der i-Amylrest, der Hexylrest, der i-Butylrest, der Heptylrest, der Octylrest, der Nonylrest, der Decylrest, der Cetylrest, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Phenoxy, Dimethylamino, Diethylamino, Methylethylamino, Di-t-Butylamino, Diphenylamino, Diphenylphosphino, Dicyclohexylphosphino, Dimethylphosphino, Methyliden, Ethyliden, Propyliden, das Ethylenglykoldianion. Beispiele für Dianionen sind 1,4-Diphenyl-1,3-butadiendiyl, 3-Methyl-1,3-pentadiendiyl, 1,4-Dibenzyl-1,3-butadiendiyl, 2,4-Hexadiendiyl, 1,3-Pentadiendiyl, 1,4-Ditolyl-1,3-butadiendiyl, 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiendiyl, 1,3-Butadiendiyl. Besonders bevorzugt sind 1,4-Diphenyl-1,3-butadiendiyl, 1,3-Pentadiendiyl, 1,4-Dibenzyl-1,3-butadiendiyl, 2,4-Hexadiendiyl, 3-Methyl-1,3-pentadiendiyl, 1,4-Ditolyl-1,3-butadiendiyl und 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiendiyl. Weitere Beispiele für Dianionen sind solche mit Heteroatomen, etwa der

Struktur $\text{R}_2\text{C} \overset{\text{O}}{\text{---}}$, $\text{R}_2\text{C} \overset{\text{S}}{\text{---}}$, $\text{R}_2\text{C} \overset{\text{NR}}{\text{---}}$ bzw. $\text{R}_2\text{C} \overset{\text{PR}}{\text{---}}$, wobei die Brücke die angegebene Bedeutung hat. Besonders bevorzugt sind darüber hinaus zur Ladungskompensation schwach oder nicht koordinierende Anionen der oben genannten Art oder einfach negativ geladene Anionen vom Typ CpI , cpII , πI oder πII mit den dort beschriebenen Substitutionsmöglichkeiten, die noch zusätzliche D- oder A-Substituenten tragen können aber nicht müssen.

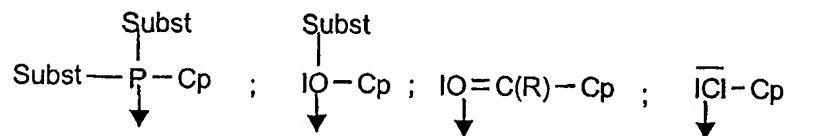
Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) können gemäß WO-A-98/45339 hergestellt werden.

Neben der obligatorisch vorhandenen ersten Donor-Akzeptor-Bindung zwischen D und A in den Formeln (I) und (II) können weitere Donor-Akzeptor-Bindungen gebildet werden, wenn zusätzliche D und/oder A als Substituenten der jeweiligen Cyclo-

pentadiensysteme vorliegen. Alle Donor-Akzeptor-Bindungen sind durch ihre oben dargestellte Reversibilität gekennzeichnet. Für den Fall mehrerer D bzw. A können diese verschiedene der genannten Positionen einnehmen. Die Erfindung umfasst demnach sowohl die verbrückten Molekül-Zustände als auch die unverbrückten Zustände. Die Anzahl der D-Gruppen kann gleich oder verschieden zur Anzahl der A-Gruppen sein. In bevorzugter Weise werden die Liganden, insbesondere CpI und CpII über nur eine Donor-Akzeptor-Brücke verknüpft.

Neben den erfindungsgemäßen D/A-Brücken können in den Formeln (I) und (II) auch kovalente Brücken vorliegen. In diesem Falle verstärken die D/A-Brücken die Stereorigidität und die Thermostabilität des Katalysators. Beim Wechsel zwischen geschlossener und geöffneter D/A-Bindung werden Sequenzpolymere mit höherer und niedrigerer Stereoregularität zugänglich. Solche Sequenzen können bei Copolymeren unterschiedliche chemische Zusammensetzungen haben.

Als Donorgruppen kommen in den Formeln (I) und (II) vor allem solche in Frage, bei denen das Donoratom D ein Element der Gruppen 15, 16 oder 17 des Periodensystems der Elemente ist und mindestens ein freies Elektronenpaar besitzt und wobei sich das Donoratom im Falle von Elementen der 15. Gruppe in einem Bindungszustand mit Substituenten befindet und im Falle von Elementen der 16. Gruppe in einem solchen befinden kann; Donoratome der 17. Gruppe tragen keine Substituenten. Dies wird am Beispiel von Phosphor P, Sauerstoff O und Chlor Cl als Donoratome wie folgt verdeutlicht, wobei "Subst." solche genannten Substituenten und "-Cp" die Bindung an das Cyclopentadienyl-haltige Carbanion darstellen, ein Strich mit einem Pfeil, die in Formel (I) oder (II) angegebene Bedeutung einer koordinativen Bindung hat und sonstige Striche vorhandene Elektronenpaare bedeuten:



Als Akzeptorgruppen kommen in den Formeln (I) und (II) vor allem solche in Frage, deren Akzeptoratom A ein Element aus der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente (nach IUPAC 1985), wie Bor, Aluminium, Gallium, Indium und Thallium ist, sich in einem Bindungszustand mit Substituenten befindet und eine Elektronenlücke besitzt.

D und A sind durch eine koordinative Bindung, die auch als dative Bindung bezeichnet wird, verknüpft, wobei D eine positive (Teil)Ladung und A eine negative (Teil)Ladung annehmen.

Es wird demnach zwischen dem Donoratom D und der Donorgruppe bzw. zwischen dem Akzeptoratom A und der Akzeptorgruppe unterschieden. Die koordinative Bindung $D \rightarrow A$ wird zwischen dem Donoratom D und dem Akzeptoratom A hergestellt. Die Donorgruppe bedeutet die Einheit aus dem Donoratom D, den gegebenenfalls vorhandenen Substituenten und den vorhandenen Elektronenpaaren; entsprechend bedeutet die Akzeptorgruppe die Einheit aus dem Akzeptoratom A, den Substituenten und der vorhandenen Elektronenlücke.

Donorgruppen sind solche, bei denen das freie Elektronenpaar am N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I lokalisiert ist; bevorzugt hiervon sind N, P, O, S. Beispielfhaft als Donorgruppen seien genannt: $(CH_3)_2N-$, $(C_2H_5)_2N-$, $(C_3H_7)_2N-$, $(C_4H_9)_2N-$, $(C_6H_5)_2N-$, $(CH_3)_2P-$, $(C_2H_5)_2P-$, $(C_3H_7)_2P-$, $(i-C_3H_7)_2P-$, $(C_4H_9)_2P-$, $(t-C_4H_9)_2P-$, $(Cyclohexyl)_2P-$, $(C_6H_5)_2P-$, $(CH_3)(C_6H_5)P-$, $(CH_3O)_2P-$, $(C_2H_5O)_2P-$, $(C_6H_5O)_2P-$, $(CH_3-C_6H_4O)_2P-$, $((CH_3)_2N)_2P-$, Methyl enthaltende Phosphinogruppen, CH_3O- , CH_3S- , C_6H_5S- , $-C(C_6H_5)=O$, $-C(CH_3)=O$, $-OSi(CH_3)_3$, $-OSi(CH_3)_2-t-butyl$, in denen N und P je ein freies Elektronenpaar und O und S je zwei freie Elektronenpaare tragen und wobei in den beiden zuletzt genannten Beispielen der doppelt gebundene Sauerstoff über eine Spacergruppe gebunden ist, sowie Systeme, wie der Pyrrolidonring, wobei die von N verschiedenen Ringglieder ebenfalls als Spacer wirken.

Akzeptorgruppen sind solche, bei denen eine Elektronenpaar-Lücke am B, Al, Ga, In oder Tl, bevorzugt B, Al oder Ga vorhanden ist; beispielhaft seien genannt: $(C_6F_5)_2B-$, $(C_6F_5)(Alkyl)B-$, $(C_6F_5)HB-$, $(C_6F_5)(C_6H_5)B-$, $(CH_3)(C_6F_5)B-$, $(Vinyl)(C_6F_5)B-$, $(Benzyl)(C_6F_5)B-$, $Cl(C_6F_5)B-$, $(CH_3O)(C_6F_5)B-$, $Cl(C_6F_5)Al-$, $(Alkyl)(C_6F_5)Al-$,
 5 $(C_6H_5)(C_6F_5)Al-$, $(C_6F_5)_2Al-$, $(C_6F_5)_2Ga-$, $(C_6F_5)(Alkyl)Ga-$.

Substituenten an den Donoratomen N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se bzw. Te und an den Akzeptoratomen B, Al, Ga, In bzw. Tl sind beispielsweise: $C_1-C_{12}(Cyclo)Alkyl$, wie Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Cyclobutyl,
 10 Pentyl, Neopentyl, Cyclopentyl, Hexyl, Cyclohexyl, die isomeren Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl; die hierzu korrespondierenden C_1-C_{12} -Alkoxy-Gruppen; Vinyl, Butenyl, Allyl; C_6-C_{12} -Aryl, wie Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, Benzyl, die durch Halogen, 1 oder 2 C_1-C_4 -Alkylgruppen, C_1-C_4 -Alkoxygruppen, Sulfonat, Nitro oder Halogenalkylgruppen, C_1-C_6 -Alkyl-carboxy, C_1-C_6 -Alkyl-carbonyl oder Cyano substituiert sein können (z.B. Perfluorphenyl, m,m'-Bis(tri-
 15 fluormethyl)-phenyl, $Tri(C_1-C_{20}-alkyl)silyl$, $Tri(C_6-C_{12}-aryl)silyl$ und analoge, dem Fachmann geläufige Substituenten); analoge Aryloxygruppen; Indenyl; Halogen, wie F, Cl, Br und I, 1-Thienyl, disubstituiertes Amino, wie $(C_1-C_{12}-Alkyl)_2amino$, Diphenylamino, $Tris-(C_1-C_{12}-alkyl)-silyl$, $NaSO_3-Aryl$, wie $NaSO_3-Phenyl$ und $NaSO_3-Tolyl$, $C_6H_5-C\equiv C-$; aliphatisches und aromatisches C_1-C_{20} -Silyl, dessen Alkylsubstituenten neben den oben genannten zusätzlich Octyl, Decyl, Dodecyl, Stearyl oder Eicosyl sein können und dessen Arylsubstituenten Phenyl, Tolyl, Xyl, Naphthyl oder Biphenyl sein können; und solche substituierten Silylgruppen, die über $-CH_2-$ an das Donoratom bzw. das Akzeptoratom gebunden sind, beispielsweise $(CH_3)_3SiCH_2-$,
 20 $(C_1-C_{12}-Alkyl)(phenyl)amino$, $(C_1-C_{12}-Alkyl-naphthyl)-amino$, $(C_1-C_{12}-Alkylphenyl)_2-amino$, C_6-C_{12} -Aryloxy mit den oben genannten Arylgruppen, C_1-C_8 -Perfluoralkyl, Perfluorphenyl. Bevorzugte Substituenten sind: C_1-C_6 -Alkyl, C_5-C_6 -Cycloalkyl, Phenyl, Tolyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_6-C_{12} -Aryloxy, Vinyl, Allyl, Benzyl, Perfluorphenyl, F, Cl, Br, $Di-(C_1-C_6-alkyl)-amino$, Diphenylamino, wobei jedoch das Akzeptoratom
 25 wenigstens einen fluorierten Arylsubstituenten, vorzugsweise zwei fluorierte Arylsubstituenten, trägt.

Vorzugsweise sind alle Substituenten an der Akzeptorgruppe fluorsubstituierte Arylgruppen.

- 5 Fluoriert bedeutet hierbei teil- oder vollständig fluoriert, wobei vollständig fluoriert bevorzugt ist.

Bevorzugt enthält die Akzeptorgruppe ein Element der 13. Gruppe des PSĖ nach IUPAC 1985.

10

Unter Aryl werden sämtliche dem Fachmann bekannte ein- oder mehrkernige Arylreste mit bevorzugt 6 bis 13 C-Atomen, verstanden, wie Phenyl, Naphthyl, Fluorenyl, Indenyl, die ihrerseits wiederum substituiert sein können, wobei sie jedoch mindestens einen, bevorzugt ausschließlich, Fluorsubstituenten besitzen.

- 15 Besonders bevorzugt sind fluorierte Phenylgruppen, ganz besonders perfluorierte Phenylgruppen. Falls es sich um teilfluorierte Arylgruppen handelt, so werden die übrigen Substituenten welche gleich oder verschieden sein können, unabhängig von einander bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl oder iso-Butyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, 20 Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy oder iso-Butoxy, Hexoxy, Octyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy, Hexadecyloxy, Octadecyloxy, Eicosyloxy, Halogen, wie Chlor oder Brom, C₆-C₁₂-Aryl, wie Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, wie Toly, Ethylphenyl, (i-)Propylphenyl, (i-/tert.) Butylphenyl, Xylyl, Halogenphenyl, wie Fluor-, Chlor-, Bromphenyl, Naphthyl oder 25 Biphenyl, Triorganyl-silyl, wie Trimethylsilyl (TMS), Ferrocenyl sowie D bzw. A, wie oben definiert.

Weiterhin kommen solche Donor- und Akzeptorgruppen in Frage, die chirale Zentren enthalten oder in denen 2 Substituenten mit dem D- bzw. A-Atom einen Ring bilden.

30

Wir verweisen an dieser Stelle ausdrücklich auf die Anmeldungen WO-A-98/01455, WO-A-98/45339, WO-A-98/01483 bis WO-A-98/01487, sowie EP-A-1 041 086 welche gleichzeitig für die Zwecke der US-Patentpraxis als Referenz in die vorliegende Anmeldung aufgenommen werden.

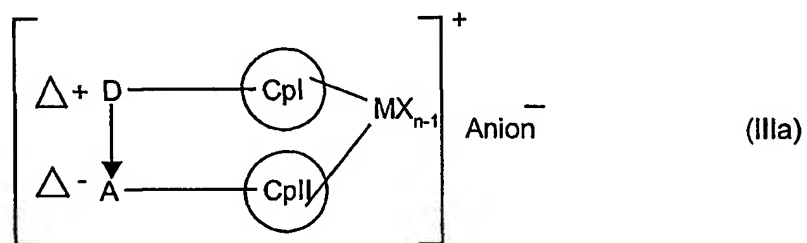
5

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der beschriebenen Übergangsmetallverbindungen mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, dadurch gekennzeichnet, dass diese Übergangsmetallverbindungen an wenigstens einer Akzeptorgruppe eine fluorsubstituierte Arylgruppe besitzt, in einem Verfahren zur Homo- oder Copolymerisation eines oder mehrerer Olefine, i-Olefine, Alkine oder Diolefine als Monomere oder zur ringöffnenden Polyaddition in der Gas-, Lösungs-, Masse-, Hochdruck- oder Slurry-Phase bei -60 bis +250°C, bevorzugt bis + 200°C und 0,5 bis 5000 bar, bevorzugt 1 bis 3 000 bar und in Gegenwart oder Abwesenheit von gesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder von gesättigten oder aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen und in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasserstoff, wobei diese Übergangsmetallverbindungen mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in einer Menge im Bereich von 10^1 bis 10^{12} mol aller Monomere pro mol Übergangsmetallverbindung eingesetzt werden und wobei weiterhin in Gegenwart von Cokatalysatoren, wie Lewis-Säuren, Brönstedt-Säuren oder Pearson-Säuren oder zusätzlich in Gegenwart von Lewis-Basen gearbeitet werden kann.

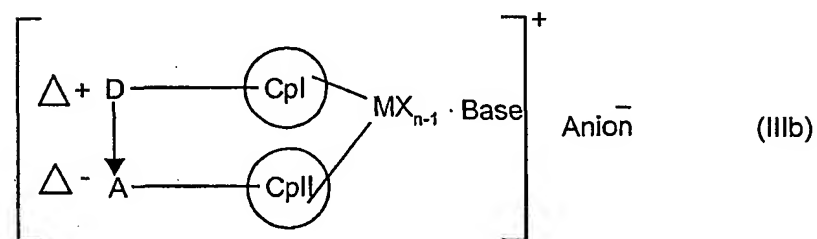
Solche Lewis-Säuren sind beispielsweise Borane oder Alane, wie Aluminiumalkyle, Aluminiumhalogenide, Aluminiumalkoholate, Bororganyle, Borhalogenide, Borsäure-ester oder Bor- bzw. Aluminium-Verbindungen, die sowohl Halogenid- als auch Alkyl- bzw. Aryl- oder Alkoholat-Substituenten enthalten, sowie Mischungen davon oder das Triphenylmethyl-Kation. Besonders bevorzugt sind Aluminoxane oder Mischungen von Aluminium-haltigen Lewis-Säuren mit Wasser. Alle Säuren wirken nach heutigen Erkenntnissen als ionisierende Agentien, die ein Metalloceniumkation ausbilden, das durch ein sperriges, schlecht koordinierendes Anion ladungskompensiert wird.

30

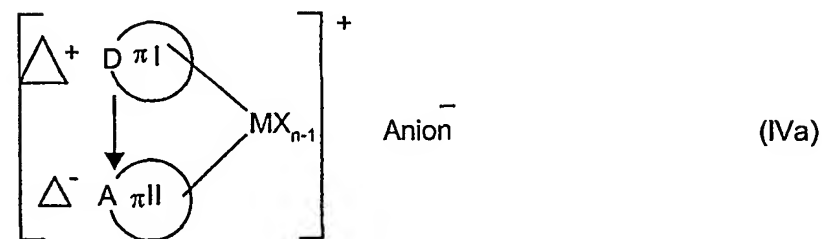
Die Erfindung betrifft weiterhin die Reaktionsprodukte solcher ionisierender Agentien mit erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II). Sie lassen sich durch die allgemeinen Formeln (III) oder (IV) beschreiben



oder

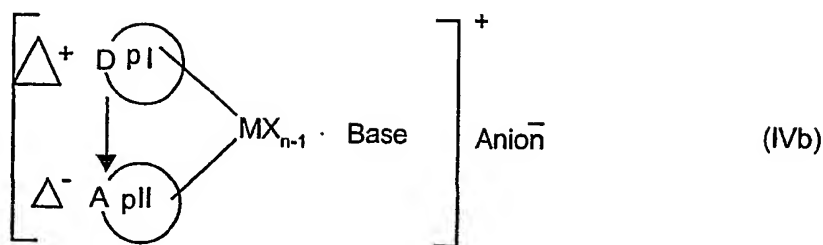


bzw.



oder

- 17 -



in der

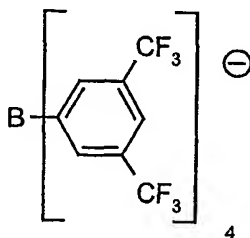
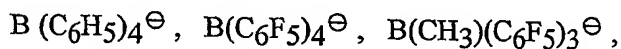
Anion für das gesamte sperrige, schlecht koordinierende Anion und Base für eine Lewis-Base stehen.

5

Die erfindungsgemäßen Übergangsmetall-Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) können sowohl in monomerer, dimerer als auch in oligomerer Form vorliegen.

10

Beispiele für solche schlecht koordinierenden Anionen sind z.B.



15

oder Sulfonate, wie Tosylat oder Triflat, Tetrafluorborate, Hexafluorophosphate oder -antimonate, Perchlorate, sowie voluminöse Cluster-Molekülanionen vom Typ der Carborane, beispielsweise $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^\ominus$ oder $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ sowie substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Anionen. Als Substituenten kommen solche in Frage, die auch für CpI und CpII beschrieben wurden. Beim Vorliegen solcher Anionen können π -Komplex-Verbindungen auch bei Abwesenheit von Aluminoxan als hochwirksame Polymerisationskatalysatoren wirken. Das ist vor allem dann der Fall, wenn ein X-Ligand eine Alkylgruppe oder Benzyl darstellt. Es

20

kann aber auch vorteilhaft sein, solche π -Komplexe mit voluminösen Anionen in Kombination mit Aluminiumalkylen, wie $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $(n\text{-}i\text{-Propyl})_3\text{Al}$, $(n\text{-}t\text{-Butyl})_3\text{Al}$, $(i\text{-Butyl})_3\text{Al}$, die isomeren Pentyl-, Hexyl- oder Octyl-Aluminiumalkyle, oder Lithiumalkylen, wie Methyl-Li, Benzyl-Li, Butyl-Li oder den entsprechenden
5 Mg-organischen Verbindungen, wie Grignard-Verbindungen oder Zn-Organen, einzusetzen. Solche Metallalkyle übertragen einerseits Alkylgruppen auf das Zentralmetall, andererseits fangen sie Wasser oder Katalysatorgifte aus dem Reaktionsmedium bzw. Monomer bei Polymerisationsreaktionen ab. Beispiele für Aluminium- oder Borverbindungen, von denen solche Anionen abgeleitet werden können, sind:

10

Triethylammonium-tetraphenylborat,
Tripropylammonium-tetraphenylborat,
Tri(n-butyl)ammonium-tetraphenylborat,
Tri(t-butyl)ammonium-tetraphenylborat,

15

N,N-Dimethylanilinium-tetraphenylborat,
N,N-Diethylanilinium-tetraphenylborat,
N,N-Dimethyl(2,4,6-trimethylanilinium)tetraphenylborat,
Trimethylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Triethylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,

20

Tripropylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Tri(n-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Tri(sec-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
N,N-Diethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,

25

N,N-Dimethyl(2,4,5-trimethylanilinium)-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Trimethylammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
Triethylammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
Tripropylammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
Tri(n-butyl)ammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,

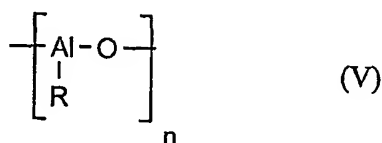
30

Dimethyl(t-butyl)ammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,

- N,N-Diethylanilinium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
 N,N-Dimethyl-(2,4,6-trimethylanilinium)-tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat;
 Dialkylammonium-Salze, wie:
 Di-(i-propyl)ammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat und
 5 Dicyclohexylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat;
 Tri-substituierte Phosphonium-Salze, wie:
 Triphenylphosphonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Tri(o-tolyl)phosphonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Tri(2,6-dimethylphenyl)phosphonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 10 Tritolylmethyl-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Triphenylmethyl-tetraphenylborat (Trityl-tetraphenylborat),
 Trityl-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Silber-tetrafluorborat,
 Tris(pentafluorophenyl)boran,
 15 Tris(trifluormethyl)boran sowie die analogen Aluminium-Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Übergangsmetall-Verbindungen bzw. Metallocen-Verbindungen können isoliert als Reinstoffe zur (Co)Polymerisation eingesetzt werden. Es ist aber auch möglich, sie "in situ" im (Co)Polymerisationsreaktor in einer dem Fachmann
 20 bekannten Weise zu erzeugen und zu verwenden.

Weitere Cokatalysatoren sind beispielsweise Aluminoxanverbindungen. Darunter werden solche der Formel (V)



25

verstanden, in der

R für C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl oder Benzyl steht und

n eine Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeutet.

Es ist ebenso möglich, ein Gemisch verschiedener Aluminoxane oder ein Gemisch von deren Vorläufern (Aluminiumalkyle oder Alkylaluminiumhalogenide) in Kombination mit Wasser (in gasförmiger, flüssiger, fester oder gebundener Form, etwa als Kristallwasser) einzusetzen. Das Wasser kann auch als (Rest)Feuchte des Polymerisationsmediums, des Monomers oder eines Trägers wie Silikagel oder Alumosilikat zugeführt werden.

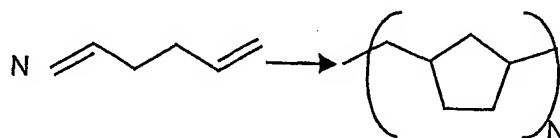
Die aus der eckigen Klammer von Formel (V) herausragenden Bindungen enthalten als Endgruppen des oligomeren Aluminoxans R-Gruppen oder AlR_2 -Gruppen. Solche Aluminoxane liegen in der Regel als Gemisch mehrerer von ihnen mit unterschiedlicher Kettenlänge vor. Die Feinuntersuchung hat auch Aluminoxane mit ringförmiger oder käfigartiger Struktur ergeben. Aluminoxane sind marktgängige Verbindungen. Im speziellen Fall von $R = CH_3$ wird von Methylaluminoxanen (MAO) gesprochen.

Die Übergangsmetall-Verbindung/Verbindungen und/oder der Cokatalysator/die Cokatalysatoren können sowohl als solche in homogener Form als auch einzeln oder gemeinsam in heterogener Form auf Trägern eingesetzt werden. Das Trägermaterial kann hierbei anorganischer oder organischer Natur sein, wie Kieselgel, B_2O_3 , Al_2O_3 , $MgCl_2$, Cellulosederivate, Stärke und Polymere oder auch Schichtsilikate, wie Montmorillonite.

Trägermaterialien werden vorzugsweise thermisch und/oder chemisch vorbehandelt um den Wassergehalt bzw. die OH-Gruppenkonzentration definiert einzustellen oder möglichst niedrig zu halten. Eine chemische Vorbehandlung kann z.B. in der Umsetzung des Trägers mit Aluminiumalkyl bestehen. Anorganische Träger werden häufig vor Verwendung auf $100^\circ C$ bis $1000^\circ C$ während 1 bis 100 Stunden erhitzt. Die Oberfläche solcher anorganischer Träger, insbesondere von Silica (SiO_2), liegt zwischen 10

und 1000 m²/g, vorzugsweise zwischen 100 und 800 m²/g. Der Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,1 und 500 Mikrometer (μ), vorzugsweise zwischen 10 und 200 μ .

Durch Homo- oder Copolymerisation umzusetzende Olefine, i-Olefine, Cycloolefine, Alkine und Diolefine sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Buten-1, i-Buten, Penten-1, Hexen-1, Octen-1, 3-Methyl-buten-1, 4-Methyl-penten-1-, 4-Methyl-hexen-1, 1,3-Butadien, Isopren, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien und 1,6-Octadien oder Methyloctadiene, Chloropren, Acetylen, Methylacetylen. Mit α,ω -Diolefinen kann weiterhin eine cyclisierende Polymerisation durchgeführt werden, bei der beispielsweise aus 1,5-Hexadien Poly-(methylen-1,3-cyclopentan) gebildet wird:



α,ω -Diolefine können auch zur Erzeugung von Langkettenverzweigungen eingesetzt werden.

Benutzt man Trialkylsilyl-substituierte α,ω -Diolefine, kann nachträglich durch polymeranaloge Umsetzung eine funktionelle Gruppe eingeführt werden.

Die Olefine und Diolefine können weiterhin substituiert sein, beispielsweise mit Phenyl, substituiertem Phenyl, Halogen, der veresterten Carboxylgruppe, der Säureanhydridgruppe; Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Styrol, Methylstyrol, Chlorstyrol, Fluorstyrol, Inden, 4-Vinyl-biphenyl, Vinyl-fluoren, Vinyl-anthracen, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Vinylsilan, Trimethylallylsilan, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Tetrafluorethylen, Isobutylen, Vinylcarbazol, Vinylpyrrolidon, Acrylnitril, Vinylether und Vinylester oder Vinylnorbornen.

Weiterhin sind erfindungsgemäß ringöffnende Polyadditionen, etwa von Lactonen, wie ϵ -Caprolacton oder δ -Valerolacton, von Lactamen, wie ϵ -Caprolactam oder von

Epoxiden wie Ethylenoxid oder Propytenoxid oder von anderen cyclischen Ethern wie Tetrahydrofuran, möglich.

5 Einsetzbare Cycloolefine sind in den Anmeldungen WO-98/01483 und WO-98/01484 beschrieben.

Bevorzugte Monomere sind: Ethylen, Propylen, Buten, Hexen, Octen, 1,5-Hexadien, 1,6-Octadien, Cycloolefine, Methylmethacrylat, ϵ -Caprolacton, δ -Valerolacton und Acetylen. Es ist möglich, die genannten (Co)Polymerisationen in Gegenwart von
10 Wasserstoff, etwa zur Molmassen-Einstellung, durchzuführen.

Die mit den erfindungsgemäßen, gegebenenfalls geträgerten, Übergangsmetallverbindungen mit einer Donor-Akzeptor Wechselwirkung durchzuführenden Homo- oder Copolymerisationen oder Polyadditionen werden im Bereich der angegebenen
15 Temperaturen und Drücke adiabatisch oder isotherm durchgeführt. Es handelt sich dabei um Hochdruckverfahren in Autoklaven oder Rohrreaktoren, um Lösungsverfahren als auch um Polymerisation in Masse, um Verfahren in der Slurry-Phase in Rührreaktoren oder Schlaufenreaktoren sowie um Verfahren in der Gas-Phase, wobei die Drücke für die Slurry-, Lösungs- und Gas-Phase nicht über 100 bar hinausgehen.
20 Solche Polymerisationen können auch in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt werden. Alle diese Verfahren sind lange bekannt und dem Fachmann geläufig.

Die erfindungsgemäßen, gegebenenfalls geträgerten, Übergangsmetallverbindungen mit einer Donor-Akzeptor Wechselwirkung ermöglichen durch die Donor-Akzeptor
25 Brücke eine definierte Öffnung der beiden Cyclopentadienylgerüste, bzw. der beiden Liganden in der Art eines Schnabels, wobei neben einer hohen Aktivität eine hohe Stereoselektivität, eine kontrollierte Molekulargewichtsverteilung und ein einheitlicher Einbau von Comonomeren möglich sind. Infolge einer definierten schnabelartigen Öffnung ist auch Platz für voluminöse Comonomere. Eine hohe Einheitlichkeit in der
30 Molekulargewichtsverteilung ergibt sich weiterhin aus dem einheitlichen und

definierten Ort der durch Einschub (Insertion) erfolgenden Polymerisation (Single Site Catalyst).

Die D/A-Struktur kann eine Extra-Stabilisierung der Katalysatoren bis hin zu hohen
5 Temperaturen bewirken, so dass die Katalysatoren auch im Hochtemperaturbereich von
80 bis 250°C, bevorzugt 80 bis 180°C eingesetzt werden können. Die mögliche thermische Dissoziation der Donor-Akzeptor-Bindung ist reversibel und führt durch diesen Selbstorganisations-Prozess und Selbstreparatur-Mechanismus zu besonders hochwertigen Katalysatoreigenschaften. Die thermische Dissoziation ermöglicht z.B. eine
10 gezielte Verbreiterung der Molekulargewichts-Verteilung, wodurch die Polymere besser verarbeitbar werden. Dieser Effekt kommt z.B. auch bei solchen Katalysatoren zum Tragen, bei denen die Liganden, z.B. CpI und CpII, durch je eine kovalente und eine D/A-Brücke verknüpft sind. Die erfindungsgemäßen D/A-Metallocenstrukturen ermöglichen z.B. ein mit klassischen Katalysatoren nicht erreichtes Ausmaß an
15 defektfreier Polyethylenbildung. Entsprechend können die Ethen-Polymerisate außerordentlich hohe Schmelztemperaturen beispielsweise oberhalb von 135°C bis 160°C (Maximum der DSC-Kurve) aufweisen. Solche hochschmelzenden Polyethylene zeigen gegenüber den bekannten beispielsweise verbesserte mechanische Eigenschaften und Wärmeformbeständigkeit (Sterilisierbarkeit bei medizinischen An-
20 wendungen) und eröffnen dadurch Anwendungsmöglichkeiten, die bisher für Polyethylen nicht möglich erschienen und beispielsweise bisher nur durch hochtaktisches Polypropylen erfüllbar waren. Weitere Merkmale sind hohe Schmelzenthalpien und hohe PE-Molmassen. Insbesondere gelingt mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren ein störungsfreies Wachstum der Polyethylenketten zu extrem hohen Molmassen.

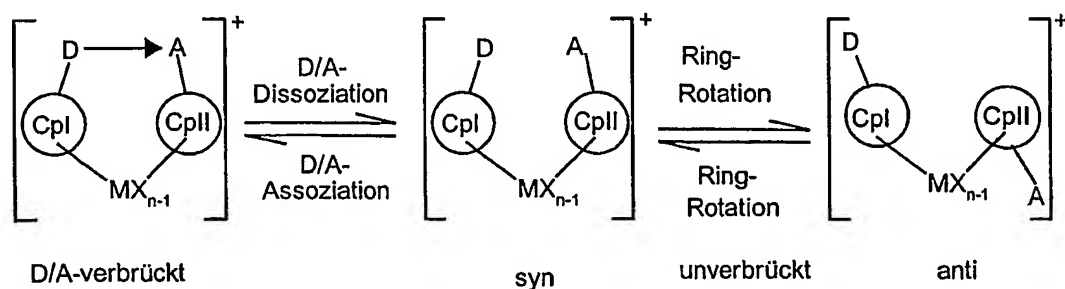
25

In einem weiten Temperaturbereich wird durch Polymerisations-Temperaturerhöhung zwar die PE-Molmasse erniedrigt, jedoch ohne nennenswerte Aktivitätsminderung und ohne dass insgesamt der Bereich technisch interessanter hoher PE-Molmassen und hoher PE-Schmelztemperaturen verlassen wird.

30

Es wurde weiterhin beobachtet, dass erfindungsgemäße Übergangsmetallverbindungen mit einer Donor-Akzeptor Wechselwirkung geeigneter Symmetrie an geeigneten Monomeren eine regiospezifische (isotaktische, syndiotaktische) Polymerisation bewirken, jedoch im oberen Teil des genannten Temperaturbereichs am gleichen Monomer eine zunehmend unspezifische (ataktische) Verknüpfung der Monomereinheiten auslösen. Diese Erscheinung ist noch nicht vollständig untersucht, könnte jedoch in Übereinstimmung mit der Beobachtung stehen, dass koordinative Bindungen, die von einer ionischen Bindung überlagert sind, wie die Donor-Akzeptor-Bindungen in den erfindungsgemäßen Metallocen-Verbindungen, eine zunehmende Reversibilität bei höherer Temperatur zeigen. So wurde beispielsweise bei der Ethylen-Propylen-Copolymerisation beobachtet, dass bei gleichem Angebot beider Comonomerer bei tiefer Polymerisationstemperatur ein hoch Propylen-haltiges Copolymer gebildet wird, während mit steigender Polymerisationstemperatur der Propylengehalt zurückgeht, bis schließlich bei hoher Temperatur überwiegend Ethylen enthaltende Polymere entstehen.

Die reversible Dissoziation und Assoziation der D/A-Struktur und die dadurch möglich werdende gegeneinander erfolgende Rotation der Liganden, beispielsweise der Cp-Gerüste, kann schematisch wie folgt dargestellt werden:

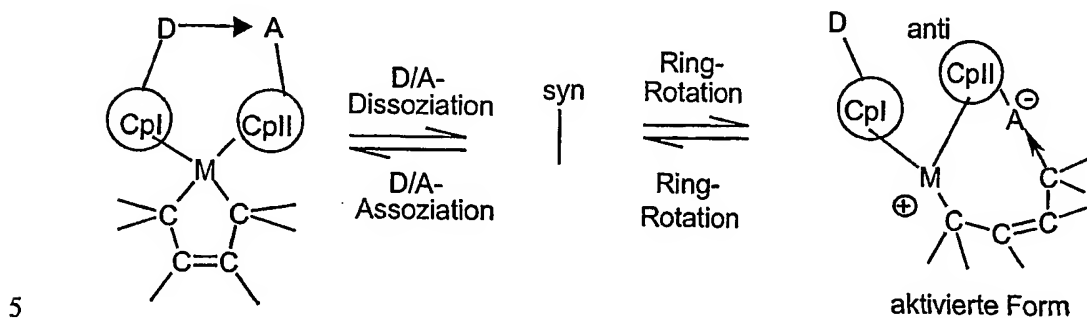


20

Eine weitere wertvolle Eigenschaft der erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatoren mit einer Donor-Akzeptor Wechselwirkung besteht in der Möglichkeit zur Selbstaktivierung und damit einem Verzicht auf teure Cokatalysatoren. Hierbei bindet das Akzeptoratom A in der geöffneten Form der D/A-Metallocen-Verbindung einen X-Liganden unter Ausbildung einer zwitterionischen Struktur und erzeugt damit beim Übergangsmetall eine positive Ladung, während das Akzeptoratom A eine negative

25

Ladung annimmt. Eine solche Selbstaktivierung kann intramolekular oder intermolekular erfolgen. Dies sei am Beispiel der Verknüpfung zweier X-Liganden zu einem Chelat-Liganden, nämlich des Butadiendiyl-Derivates, verdeutlicht:



Die Bindungsstelle zwischen dem Übergangsmetall M und H oder substituiertem oder nicht substituiertem C, etwa dem noch gebundenen C des im Formelbeispiel gezeigten Butadiendiyl-Dianions ist sodann der Ort für die Olefin-Insertion zur Polymerisation.

10

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen, gegebenenfalls geträgerten, Übergangsmetallverbindungen mit einer Donor-Akzeptor Wechselwirkung geeignet zur Herstellung sowohl thermoplastischer als auch elastomerer Polymerisate nach den verschiedenen, oben genannten Herstellungsverfahren, wobei sowohl hochkristalline Polymere mit optimiertem Schmelzbereich als auch amorphe Polymere mit optimierter Glas-temperatur zugänglich sind. Von besonderem Interesse sind auch die so herstellbaren Polymere mit einer tiefen Glasübergangstemperatur unter 0°C und einer hohen Schmelztemperatur >100°C im selben Material.

15

20 Die herstellbaren Polymerisate eignen sich vorzüglich zur Herstellung von Formkörpern aller Art, insbesondere Folien, Schläuche auch für medizinische Zwecke, Profile, Scheiben, optischen Datenspeicher-Medien, Kabelummantelungen und Extrudaten, für chirurgische Implantate, Laufflächenmaterialien von Ski, Schlagzähmodifikatoren von Thermoplasten etwa für Stoßfänger am Auto etc.

25

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung.

Beispiele

Alle Reaktionen wurden unter streng anaeroben Bedingungen und unter Verwendung von Schlenk-Techniken bzw. der Hochvakuumtechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren trocken (Pentan, Hexan, Heptan, mit LiAlH_4 ; Toluol mit Natrium, Diethylether mit Natrium/Benzophenon; Methylenchlorid mit CaH_2) und mit Argon gesättigt. Chemische Verschiebungen δ sind in ppm angegeben, relativ zum jeweiligen Standard: ^1H (Tetramethylsilan), ^{13}C (Tetramethylsilan), ^{19}F (CCl_3F), ^{31}P (85 %ige H_3PO_4), ^{11}B (Bortrifluorid-Etherat). Negative Vorzeichen bedeuten eine Verschiebung zu höherem Feld.

Beispiel 1

Dimethylbis(pentafluorphenyl)zinn,
 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (Verbindung 1)

Ein mit Kühler und Tropftrichter mit Druckausgleich ausgestatteter Zweihalsrundkolben mit Mg-Spänen (4,54 g, 187 mmol) und Rührkern wurde unter Vakuum und Erhitzen gründlich getrocknet. Dann wurden über eine Kanüle 200 ml frisch destillierter Natrium-getrockneter Diethylether sowie ein Iodkristall in den Kolben eingetragen. In den Tropftrichter wurde über eine Kanüle Brompentafluorbenzol (über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert, 46,12 g, 187 mmol) eingefüllt und dann so langsam zu der Mg-Suspension gegeben, dass der Ansatz während der Zugabe unter leichtem Rückfluss blieb. Die Mischung wurde vier Stunden unter Rückfluss erhitzt und auf 0°C abgekühlt. Dann wurde über eine Kanüle innerhalb von 30 Min. eine Lösung von Dimethylzinndichlorid, Me_2SnCl_2 , (20,5 g, 93 mmol) in 150 ml frisch destilliertem Diethylether zugegeben. Der Ansatz wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht unter Argon gerührt. Nach Ersatz des Kühlers durch eine Kurzwegdestillationsapparatur und Abdestillieren des größten Teils des Diethylethers wurden 200 ml frisch destilliertes Toluol zugegeben. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis der Diethylether vollständig aus dem Ansatz entfernt worden war. Die

toluolische Lösung wurde bei Raumtemperatur unter Argon filtriert und der Feststoff mit Toluol (10 ml X 3) gewaschen. Aus den vereinigten Filtraten wurde das Toluol unter vermindertem Druck abgezogen. Das Produkt wurde unter Vakuum (3×10^{-3} mbar, 110-140°C) destilliert, wobei der Vorlagekolben gekühlt wurde. Das
5 Endprodukt wurde als bei Raumtemperatur dichter farbloser Feststoff erhalten (41,0 g, 90 % Ausbeute).

^1H -NMR (400.13 MHz, CD_2Cl_2); δ 0.83 (s, mit $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ -Satelliten).

^{19}F -NMR (376.3 MHz, CD_2Cl_2); δ -122.0 (m, 4F, ortho), -151.7 (m, 2F, para), -160.7 (m, 4F, meta).

10

- 1). R. D. Chambers und T. Chivers. *J. Chem. Soc.* **1965**, 3933.
- 2). D. J. Parks, R. E. H. Spence und W. E. Piers. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 895.
- 3). R. E. H. Spence, D. J. Parks, W. E. Piers, M.-A. MacDonald, M. J. Zawarotko und S. J. Rettig. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1337.

15

Beispiel 2

Bis(pentafluorphenyl)borchlorid,
(C_6F_5) $_2\text{BCl}$ (Verbindung 2)

20

In einem gründlich getrockneten 500-ml-Schlenkrohr mit Seitenarm mit J-Young-Hahn, Teflon/Gummi-Doppel-O-Ring-Stopfen und Rührkern wurde eine Lösung von Dimethylbis(pentafluorphenyl)zinn, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, (40,98 g, 84,9 mmol) in 30 ml trockenem Heptan vorgelegt. Die Lösung wurde auf -70°C abgekühlt und über eine
25 Spritze mit einer Lösung von BCl_3 (85 ml einer 1,0 M Lösung in Heptan, 85 mmol) versetzt. Das Schlenkrohr wurde dicht verschlossen, und die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und 2,5 Stunden bei RT gerührt. Dabei trat etwas Niederschlag auf. Das Schlenkrohr wurde dann mit einem 105°C heißen Ölbad 30 Stunden erhitzt. Dabei können im oberen Teil des Rohrs einige Kristalle
30 kondensieren. Der Ansatz wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, wobei aus der Lösung eine große Menge an Me_2SnCl_2 -Kristallen ausfällt.

Der Überstand wurde mit Hilfe einer Kanüle in einen anderen gründlich getrockneten Kolben überführt, wonach die Kristalle mit Hexan (20 ml X 2) gewaschen wurden, welches mit dem Überstand vereinigt wurde. Durch Trocknen der Kristalle wurde reines Me_2SnCl_2 zu mehr als 90 % zurückgewonnen. Nach Abziehen der flüchtigen
5 Anteile aus der Lösung unter vermindertem Druck wurde der weißliche Feststoff kurz unter Vakuum getrocknet, was 31,3 g Rohprodukt ergab, welches in möglichst geringen Mengen Hexan wieder aufgelöst wurde. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Anteile (hauptsächlich Me_2SnCl_2) wurde die klare Lösung über Nacht auf -30°C abgekühlt. Der Überstand wurde bei noch kalter Lösung abkanüliert, und die
10 Kristalle wurden unter Vakuum getrocknet, was die reine Verbindung $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, (26,42 g, 82 %) in Form von *extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen* Kristallen ergab.

^{11}B -NMR (80.25 MHz, CD_2Cl_2); δ 58.0 (br. s)

^{19}F -NMR (376.3 MHz, CD_2Cl_2); δ -129.5 (m, 4F, ortho), -145.5 (m, 2F, para), -161.6
15 (m, 4F, meta).

1. a). R. Duchateau, S. J. Lancaster, M. Thornton-Pett und M. Bochmann. *Organometallics* 1997, 16, 4995. b). M. Bochmann, S. J. Lancaster und O. B. Robinson. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 2081.

20

2. a). R. D. Chambers und T. Chivers. *J. Chem. Soc.* 1965, 3933. b). D. J. Parks, R. E. H. Spence und W. E. Piers. *Angew. Chem.* 1995, 107, 895. c). R. E. H. Spence, D. J. Parks, W. E. Piers, M.-A. MacDonald, M. J. Zawarotko und S. J. Rettig. *Angew. Chem.* 1995, 107, 1337.

25

3. S. J. Lancaster, M. Thornton-Pett, D. M. Dowson und M. Bochmann. *Organometallics* 1998, 17, 3829.

Beispiel 3**1-Trimethylstannyl-2-methylinden,
(CH₃)₃Sn(C₉H₆)CH₃ (Verbindung 3)**

5

Eine Lösung von 2-Methylinden (14,62 g, 112,3 mmol) in 400 ml Hexan wurde bei -70°C mit Hilfe einer Spritze mit BuLi (48 ml einer 2,5 molare Lösung in Hexan, 120,0 mmol) versetzt, wonach die Mischung unter Argon gerührt und über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen wurde. Nach Abtrennung der flüchtigen Anteile durch Filtration über eine Kanüle wurde der weiße Feststoff zur Entfernung von überschüssigem BuLi mit Hexan (50 ml x 3) gewaschen. Dann wurde der Feststoff in 300 ml Hexan suspendiert und bei 0°C über eine Kanüle mit einer Lösung von Chlortrimethylzinn, Me₃SnCl, (22,40 g, 112,4 mmol) in 100 ml Hexan versetzt. Die erhaltene Mischung wurde 2,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck von flüchtigen Anteilen befreit. Der ölige Rückstand wurde unter vermindertem Druck destilliert, was 31,35 g eines gelben Öls ergab (95 % Rohausbeute). Das Produkt ist laut ¹H-NMR spektroskopisch rein.

20

NMR:

¹H: (400.13MHz, C₆D₆): δ 7.44 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.28 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.21 (t, J=6.7Hz, 1H), 7.13 (t, J=6.6Hz, 1H), 6.49 (s, 1H), 3.55 (s, 1H), 1.99 (s, 3H), -0.11 (s, 9H).

25

¹³C: (100.6MHz, C₆D₆): δ 146.7, 145.7, 143.6, 124.3, 122.6, 122.4, 121.4, 120.3, 47.6, 16.7., -9.8.

Beispiel 4**Bis(trimethylstannyl)-2-methylinden,
{ $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ } $_2(\text{C}_9\text{H}_5)\text{CH}_3$ (Verbindung 4)**

5

1-Trimethylstannyl-2-methylinden $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{C}_9\text{H}_6)\text{CH}_3$ (17,0 g, 58,0 mmol) wurde bei Raumtemperatur mit Hilfe einer Spritze mit Dimethylaminotrimethylzinn, $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$, (13,9 g, 66,9 mmol) versetzt, wonach die Mischung mit einem Ölbad 12 h auf 105-110°C erhitzt und weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt wurde.

10

Nach Abziehen von flüchtigen Anteilen im Vakuum ergab die Kurzwegdestillation des öligen Rückstands 26,37 g (99,7 % Ausbeute) ein blassgelbes Öl, das bei Raumtemperatur langsam fest wird. Bei dem Produkt handelt es sich laut ^1H -NMR um spektroskopisch reine Titelverbindung.

15

NMR:

^1H : (400.13MHz, C_6D_6); δ 7.55 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 1H), 7.43 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 1H), 7.21 (t, $J=7.4$, 1H), 7.15 (t, $J=7.6$, 1H), 6.70 (s, 1H), 2.12 (s, 3H), 0.0 (s, 9H).

20

^{13}C : (100.6MHz, C_6D_6); δ 149.6, 149.1, 143.4, 123.3, 122.3, 122.1, 121.4, 120.3, 17.7, -8.5.

Beispiel 5

25

**2-Methyl-4-phenylindenyllithium,
 $\text{Li}[2\text{-CH}_3\text{-4-C}_6\text{H}_5\text{-(C}_9\text{H}_5)]$ (Verbindung 5)**

30

Eine Lösung von 2-Methyl-4-phenyl-inden [1] (33,58 g, 0,163 mol) in 350 ml trockenem Hexan wurde bei -70°C mit einer Spritze innerhalb von 10 Min. mit BuLi (65,2 ml einer 2,5 molaren Lösung in Hexan, 0,163 mol) versetzt. Die Mischung wurde unter Ar-Atmosphäre über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen

gelassen. Die blassgelbe Suspension wurde filtriert und der Feststoff mit Hexan (2 x 60 ml) gewaschen und unter Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Produkt wurde in Form eines blassgelben lockeren Pulvers erhalten (31,04 g, 90 %).

5 ^1H -NMR (400.13 MHz, THF- d_8), δ 7.80 (dd, $J_1=8.2\text{Hz}$, $J_2=1.4\text{Hz}$, 2H), 7.28 (t, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 7.16 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.10 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 1H), 6.49 (m, 2H), 6.01 (s, 1H), 5.81 (s, 1H), 2.36 (s, 3H).

10 [1]. W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle und E. F. Paulus. *Organometallics*, 1994, 13, 954.

Beispiel 6

15 **Bis(trimethylstannyl)-2-methyl-4-phenylinden,**
 $\{(\text{CH}_3)_3\text{Sn}\}_2\text{-2-CH}_3\text{-4-C}_6\text{H}_5\text{-(C}_9\text{H}_5\text{)}$ (Verbindung 6)

20 Eine Suspension von 2-Methyl-4-phenyl-indenyllithium, $\text{Li}[2\text{-Me-4-Ph-(C}_9\text{H}_5\text{)]}$, (18,98 g, 89,4 mmol) in 200 ml trockenem Hexan wurde bei -70°C über eine Kanüle innerhalb von 15 Min. mit einer Lösung von Chlortrimethylzinn, ClSnMe_3 , (17,82 g, 89,4 mmol) in 60 ml trockenem Hexan versetzt. Die Mischung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Die weiße Suspension wurde zur Abtrennung von LiCl über Celite filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck von allen flüchtigen Anteilen befreit. Das verbleibende Öl wurde 15 Min. unter Vakuum gehalten, wobei 32,34 g (98 %) eines viskosen Öls zurückblieben, welches
25 laut ^1H -NMR rein war. Das Produkt wurde in einer äquivalenten Menge Trimethylzinndimethylamid, $\text{Me}_2\text{N-SnMe}_3$, (18,22 g, 87,6 mmol) gelöst. Nach 20 Stunden Erhitzen der Mischung mit einem 110°C heißen Ölbad wurde die hochviskose Flüssigkeit im Vakuum von geringen flüchtigen Anteilen befreit. Der Rückstand verfestigte sich bei Raumtemperatur langsam zu 45,07 g (96,7 %) eines
30 olivgrünen Feststoffs, der ^1H -NMR-spektroskopisch rein war.

^1H NMR (400.13 MHz, CD_2Cl_2), δ 7.64 (m, 2H), 7.49 (t, $J=7.4\text{Hz}$, 2H), 7.27 (m, 2H), 7.18 (m, 2H), 6.88 (s, 1H), 2.28 (s, 3H), 0.13 (s, 18H).

Beispiel 7

5

Fluorenyllithium,

$\text{Li}(\text{C}_{13}\text{H}_9)$ (Verbindung 7)

10 Eine Lösung von Fluoren (11,09 g, 66,74 mmol) in 300 ml trockenem Pentan wurde bei -70°C mit BuLi (28,0 ml einer 2,5 molaren Lösung, 70,0 mmol) versetzt. Die erhaltene blassgelbe Lösung wurde unter Ar-Atmosphäre 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die orangegelbe Lösung wurde über eine Kanüle filtriert und der gelbe feste Rückstand mit Pentan (2 x 100 ml, jeweils ca. 15 Min. unter Rückfluss) gewaschen und filtriert. Das
15 orangegelbe Pulver wurde unter dynamischem Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was 9,10 g (79,2 %) lockeres orangefarbenes Pulver als Fluorenyllithium-Reinprodukt ergab.

20 ^1H -NMR: (400.13 MHz, THF-d_8), δ 7.86 (d, $J=7.53\text{Hz}$, 2H), 7.25 (d, $J = 7.96\text{Hz}$, 2H), 6.75 (td, $J_1=6.65\text{Hz}$, $J_2=1.22\text{Hz}$, 2H), 6.37 (t, $J=7.64\text{Hz}$, 2H), 5.88 (s, 1H).

- 1) J. B. Grutzner et al. *J. Amer. Chem. Soc* (1972), 94, 2306
- 2) J. J. Brooks et al. *J. Amer. Chem. Soc* (1972), 94, 7339
- 3) R. Zerger et al. *J. Amer. Chem. Soc* (1974), 96, 5441

25

Beispiel 8**Trimethylsilyl-dimethylphosphino-cyclopentadien,
(CH₃)₃Si(C₅H₄)P(CH₃)₂ (Verbindung 8)**

5 Eine Suspension von Lithiumtrimethylsilylcyclopentadienid, Li(C₅H₄)SiMe₃, (7,82 g, 54,2 mmol) in 100 ml Hexan wurde bei -70°C innerhalb von 15 Min. über eine Kanüle mit einer Lösung von Chlordimethylphosphin, ClPMe₂, (5,32 g, 54,0 mmol) in 20 ml Hexan versetzt. Die Mischung wurde unter Rühren unter Ar-
10 Atmosphäre über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Nach Filtrieren der Suspension über Celite zur Abtrennung von LiCl wurde das Filtrat unter vermindertem Druck von flüchtigen Anteilen befreit. Dabei wurden als Roh-
produkt 10,2 g (95 %) ein öliger gelber Rückstand erhalten, der 1-H- und 31-P-NMR-spektroskopisch rein ist. Durch Kurzwegdestillation des Rohprodukts
15 wurde ein hellgelbes Öl erhalten (9,33 g, 87 %). ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren zeigen eine komplizierte Mischung von Isomeren.

Beispiel 9

20 **Trimethylsilyl-diethylphosphino-cyclopentadien,
(CH₃)₃Si(C₅H₄)P(C₂H₅)₂ (Verbindung 9)**

Eine Suspension von Lithiumtrimethylsilylcyclopentadienid, Li(C₅H₄)SiMe₃, (5,8 g, 40 mmol) in 100 ml Hexan wurde bei -70°C innerhalb von 25 Min. über eine Kanüle
25 mit einer Lösung von Chlordiethylphosphin, ClP(CH₂CH₃)₂, (4,87 g, 39,1 mmol) in 50 ml Hexan versetzt. Die erhaltene Suspension wurde unter Ar-Atmosphäre gerührt und über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Nach Filtrieren der Suspension über Celite wurde das Filtrat von flüchtigen Anteilen befreit, was ein hellgelbes Öl (7,53 g, 83 %) ergab, das unter vermindertem Druck erneut destilliert
30 wurde, was ein blassgelbes Öl (6,96 g, 78,6 %) als Isomeren-Gemisch ergab, wobei 1-Trimethylsilyl-3-diethylphosphinocyclopentadien das Hauptprodukt darstellte.

Beispiel 10**Trimethylsilyl-diisopropylphosphino-cyclopentadien,
(CH₃)₃Si(C₅H₄)P{CH(CH₃)₂}₂ (Verbindung 10)**

5

Eine Lösung von Lithiumdiisopropylphosphinocyclopentadienid, Li(C₅H₄)P(CHMe₂)₂, (4,32 g, 23 mmol) in 60 ml Hexan wurde bei -70°C innerhalb von 25 Min. über eine Kanüle mit einer Lösung von Trimethylchlorsilan, Me₃SiCl, (2,5 g, 23 mmol) in 40 ml Hexan versetzt. Die Mischung wurde über Nacht unter Ar-Atmosphäre gerührt. Nach Filtrieren der erhaltenen Suspension zur Abtrennung von LiCl wurde das Filtrat unter vermindertem Druck von flüchtigen Anteilen befreit, wobei als Rohprodukt ein orangefarbenes Öl zurückblieb (3,28 g, 56 %). Das Rohprodukt wurde unter Vakuum destilliert (> 80°C/3,5 x 10⁻³ mbar), was ein hellgelbes Öl (2,01 g) als Stellungsisomerengemisch ergab.

15

Beispiel 11**Trimethylsilyl-diphenylphosphino-cyclopentadien,
(CH₃)₃Si(C₅H₄)P(C₆H₅)₂ (Verbindung 11)**

20

Eine Suspension von Lithiumtrimethylsilylcyclopentadienid, Li(C₅H₄)SiMe₃, (5,79 g, 40,15 mmol) in 100 ml Hexan wurde bei -70°C innerhalb von 15 Min. über eine Kanüle mit einer Lösung von Chlordiphenylphosphin, ClP(C₆H₅)₂, (8,8 g, 40,15 mmol) in 50 ml Hexan versetzt. Die Mischung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Die orangefarbene Suspension wurde über eine Fritte Nr. 3 filtriert und der Feststoff mit CH₂Cl₂ (30 ml x 2) gewaschen. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile vom Filtrat unter vermindertem Druck verblieb ein dunkelbrauner dicker öliger Rückstand, der unter Hochvakuum (200°C/3,3 x 10⁻³ mbar) destilliert wurde, was eine gelbe viskose Flüssigkeit ergab (11,62 g, 90 %). Das destillierte Produkt wurde zur Entfernung von Restspuren von Chlordiphenylphosphin noch 2 Stunden bei Raumtemperatur unter Vakuum gehalten. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren zeigen ein kompliziertes Isomerengemisch.

30

Beispiel 12**Dimethylphosphino-2-methyl-4-phenylindenyllithium,**

5 **Li[(CH₃)₂P-2-CH₃-4-(C₆H₅)-(C₉H₄)] (Verbindung 12)**

Eine Suspension von 2-Methyl-4-phenylindenyllithium, Li[2-Me-4-Ph-(C₉H₅)],
(3,22 g, 15,2 mmol) in 30 ml trockenem Pentan wurde bei -70°C über eine Kanüle
innerhalb von 10 Min. mit einer Lösung von Chlordimethylphosphin, ClPMe₂,
10 (1,464 g, 15,2 mmol) in 15 ml trockenem Pentan versetzt. Man ließ die Mischung
über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Dann wurde die Suspension
über Celite filtriert und unter vermindertem Druck von flüchtigen Anteilen befreit,
wobei 3,16 g (78 %) eines gelben Öls zurückblieben, bei dem es sich laut 1-H- und
31-P-NMR-Spektroskopie um Dimethylphosphino-2-methyl-4-phenylinden handelte.
15 Das Produkt (3,16 g, 11,87 mmol) wurde in 50 ml trockenem Pentan verdünnt und
auf -70°C abgekühlt. Die kalte Lösung wurde mit Hilfe einer Spritze mit BuLi
(4,80 ml einer 2,5 molaren Lösung in Hexan, 12,0 mmol) versetzt. Die Mischung ließ
man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht rühren. Die erhaltene
gelbe Suspension wurde über eine Kanüle filtriert und der feste Rückstand mit
20 Pentan (3 x 15 ml) gewaschen, wobei 3,02 g (93,5 %) eines lockeren gelben
Feststoffs zurückblieben, bei dem es sich laut 1-H- und 31-P-NMR-Spektroskopie
um die Titelverbindung Dimethylphosphino-2-methyl-4-phenylindenyllithium han-
delte.

25 NMR für das Endprodukt 1-Dimethylphosphino-2-methyl-4-phenylindenyllithium
(Hauptisomer).

¹H (400.13 MHz, THF-d₈), δ 7.73 (dd, J₁=8.2Hz, J₂= 1.3Hz, 2H), 7.53 (d,
J=7.4Hz, 1H), 7.21 (t, J=7.8Hz, 2H), 7.02 (t, J=7.4Hz, 1H), 6.39 (m, 2H),
30 6.00 (d, J=3.9Hz, 1H), 2.46 (s, 3H), 1.38 (d, J=3.6Hz, 6H).

³¹P (161.9 MHz, THF-d₈), δ -73.0 ppm.

Beispiel 13**Diethylphosphino-2-methyl-4-phenylindenyllithium,**

5 **Li[(C₂H₅)₂P-2-CH₃-4-C₆H₅-(C₉H₄)] (Verbindung 13)**

Eine Suspension von 2-Methyl-4-phenylindenyllithium, Li[2-Me-4-Ph-(C₉H₅)], (1,672 g, 7,88 mmol) in 20 ml trockenem Pentan wurde bei -70°C über eine Kanüle mit einer Lösung von Chlordiethylphosphin, ClPEt₂, (0,981 g, 7,88 mmol) in 15 ml
10 Pentan versetzt. Die Mischung ließ man über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die gelbe Suspension wurde über Celite filtriert und unter vermindertem Druck von flüchtigen Anteilen befreit, wobei 2,28 g (98 %) eines blassgelben Öls zurückblieben, bei dem es sich laut 1-H- und 31-P-NMR-Spektroskopie um Diethylphosphino-2-methyl-4-phenylinden handelte. Das oben erhaltene Produkt (2,28 g,
15 7,75 mmol) wurde in 35 ml trockenem Pentan verdünnt und auf -70°C abgekühlt. Danach wurde die Lösung mit BuLi (3,2 ml einer 2,5 molaren Lösung in Hexan, 8,0 mmol) versetzt. Die Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die blassgelbe Suspension wurde über eine Kanüle filtriert und der verbleibende Feststoff mit Pentan (3 x 10 ml) gewaschen und unter Vakuum
20 getrocknet. Dabei wurden 1,90 g (81,7 %) eines gelben Pulvers erhalten, bei dem es sich laut 1-H- und 31-P-NMR-Spektroskopie um die Titelverbindung handelte. Hauptisomer: Diethylphosphino-2-methyl-4-phenylindenyllithium.

NMR:

25

¹H (400.13 MHz, THF-d₈), δ 7.82 (d, J=7.6Hz, 2H), 7.53 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.28 (t, J=7.6Hz, 2H), 7.09 (t, J=7.2Hz, 1H), 6.45 (m, 2H), 6.12 (d, J=3.6Hz, 1H), 2.53 (s, 3H), 2.01 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 1.01 (t, J=7.6Hz, 3H), 0.97 (t, J=7.7Hz, 3H).

30

³¹P (161.9 MHz, THF-d₈), δ -36.0 ppm (Singulett).

Beispiel 14

Trimethylstannyl-2-methyl-diethylphosphino-4-phenylinden,
5 (CH₃)₃Sn -2-CH₃-3- C₂H₅)₂P-4-C₆H₅-(C₉H₄) (Verbindung 14)

Es wurde Diethylphosphino-2-methyl-4-phenylindenyl-Lithium (6,62 mmol) in
30 ml Hexan suspendiert und auf -70°C abgekühlt und anschließend mit einer
Lösung von Chlortrimethylzinn, ClSnMe₃, (1,32 g, 6,62 mmol) in 15 ml Hexan
10 versetzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und noch 3 Stunden
gerührt. Danach wurde die Suspension über Celite filtriert und unter vermindertem
Druck von flüchtigen Anteilen befreit. Das viskose Öl wurde noch 15 Min. evakuiert.
Dabei wurden 2,72 g (90 %) eines gelblich-braunen Öls erhalten, bei dem es sich um
die Titelverbindung, Me₃Sn-2-Me-Et₂P-4-Ph-(C₉H₄) handelte.

15

Beispiel 15

9-Dimethylphosphinofluorenyllithium,
Li[9-(CH₃)₂P-(C₁₃H₈)] (Verbindung 15)

20

Eine Suspension von Fluorenyllithium, (C₁₃H₉)Li, (1,788 g, 10,39 mmol) in 30 ml
trockenem Pentan wurde bei -70°C über eine Kanüle innerhalb von 10 Min. mit einer
Lösung von Chlordimethylphosphin, ClPMe₂, (1,0 g, 10,39 mmol) in 20 ml Pentan
versetzt. Nach kurzem Rühren bei -70°C wurde das Kühlbad weggenommen und die
25 Mischung unter Ar-Atmosphäre 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (unter
gelegentlichem Erhitzen mit einem Fön). Die Suspension wurde zur Unterstützung
der Auflösung des Produkts mit 20 ml Toluol versetzt. Die blassgelbe Suspension
wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum von flüchtigen Anteilen befreit, wobei
2,34 g (99,6 %) eines blassgelben Öls als 9-Dimethylphosphinofluoren zurück-
30 blieben, das laut 1-H- und 31-P-NMR rein ist. Das Produkt 9-Dimethylphos-
phinofluoren (2,34 g, 10,34 mmol) wurde in 25 ml Pentan verdünnt und auf -70°C
abgekühlt. Die gekühlte Lösung wurde mit BuLi (4,20 ml einer 2,5 molaren Lösung,

10,5 mmol) versetzt und kurz bei -70°C und dann bei Raumtemperatur gerührt. Die klare gelbe Lösung wird bei Raumtemperatur langsam trüb, und gelbe Niederschläge beginnen sich zu bilden. Nach 5 Stunden Reaktionsdauer bei Raumtemperatur wurde die Mischung über eine Kanüle filtriert und der gelbe Feststoff mit trockenem Pentan (3 x 5 ml) gewaschen und unter Hochvakuum getrocknet, wobei 1,91 g (80 %) eines orangegelben lockeren Feststoffs zurückblieben, bei dem es sich gemäß 1-H- und 31-P-NMR-Spektroskopie um die Titelverbindung 9-Dimethylphosphinofluorenyllithium handelt.

10 **NMR:**

^1H (400.13 MHz, THF- d_8), δ 7.81 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 7.71 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H), 6.80 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 6.44 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 1.44 (d, $J=3.4\text{Hz}$, 6H).

15 ^{31}P (161.9MHz, THF- d_8), δ -76.7 (Singulett).

Beispiel 16

9-Diethylphosphinofluorenyllithium,

20 **Li[9-(C_2H_5) $_2\text{P}$ -(C_{13}H_8)] (Verbindung 16)**

Eine Suspension von Fluorenyllithium, (C_{13}H_9)Li, (2,728 g, 15,85 mmol) in 30 ml trockenem Pentan wurde bei -70°C mit einer Lösung von Chlordiethylphosphin, ClPEt_2 , (1,974 g, 15,85 mmol) in 25 ml Pentan versetzt. Die Mischung wurde kurz bei -70°C gerührt und dann 6 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt. Die gelbe Suspension wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum von flüchtigen Anteilen befreit, wobei 3,49 g, (86,6 %) eines orangefarbenen Öls zurückblieben, bei dem es sich laut 1-H- und 31-P-NMR-Spektroskopie um 9-Diethylphosphinofluoren handelte. Die oben erhaltene Verbindung (9-Diethylphosphinofluoren, 3,388 g, 13,3 mmol) wurde in 45 ml trockenem Pentan verdünnt und auf -70°C abgekühlt. Die gekühlte Lösung wurde mit BuLi (5,4 ml einer 2,5 molaren Lösung, 13,5 mmol) versetzt und kurz

gerührt. Die Mischung wurde unter gelegentlichem Erhitzen mit einem Fön noch 4,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich einige lockere orangefarbene Niederschläge bildeten. Die Reaktionsmischung wurde über eine Kanüle filtriert und der Feststoff mit Pentan (2 x 5 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, wobei
5 ein orangefarbener Feststoff zurückblieb, bei dem es sich laut 1-H- und 31-P-NMR-Spektroskopie um 9-Diethylphosphinofluorenyllithium handelte.

NMR:

10 ¹H (400.13 MHz, THF-d₈), δ 7.79 (d, J=7.5Hz, 2H), 7.68 (d, J=8.2Hz, 2H), 6.76 (dt, J₁=6.8Hz, J₂=1.3Hz, 2H), 6.41 (dt, J₁=6.8Hz, J₂=0.8Hz, 2H), 2.08 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 0.90 (m, 6H).

15 ³¹P (161.9MHz, THF-d₈), δ -40.4 (Singulett).

Beispiel 17**9-Diisopropylphosphinofluorenyllithium,
Li[9-((CH₃)₂CH)₂P-(C₁₃H₈)] (Verbindung 17)**

20 Eine Suspension von Fluorenyllithium, Li(C₁₃H₉), (1,696 g, 9,85 mmol) in 30 ml trockenem Pentan wurde bei -70°C über eine Kanüle innerhalb von 15 Min. mit einer Lösung von Chlordiisopropylphosphin, ClP(i-Pr)₂, (1,503 g, 9,85 mmol) in 15 ml trockenem Pentan versetzt. Die orangefarbene Suspension wurde langsam auf
25 Raumtemperatur erwärmen gelassen und über Nacht gerührt. Dann wurde die gelbe Suspension über Celite filtriert und das Filtrat im Vakuum von flüchtigen Anteilen befreit. Dabei wurden 2,68 g (96,5 %) eines viskosen orangefarbenen Öls erhalten, bei dem es sich laut 1-H- und 31-P-NMR-Spektroskopie um 9-Diisopropylphosphinofluoren handelte. Das Produkt 9-Diisopropylphosphinofluoren (2,68 g,
30 9,49 mmol) wurde in 50 ml trockenem Pentan verdünnt, auf -70°C abgekühlt und mit BuLi (4,0 ml einer 2,5 molaren Lösung, 10,0 mmol) versetzt. Die Mischung wurde

unter Ar-Atmosphäre über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Die orangefarbene Suspension wurde über eine Kanüle filtriert und der Feststoff mit trockenem Pentan (2 x 15 ml) gewaschen und unter Hochvakuum getrocknet, was 2,58 g (94 %) eines orangefarbenen Pulvers ergab, bei dem es sich laut 1-H- und 31-P-NMR-Spektroskopie um die Titelverbindung 9-Diisopropylphosphinofluorenyl-lithium handelte.

NMR:

¹H (400.13 MHz, THF-d₈), δ 7.85 (d, J=7.5Hz, 2H), 7.75 (d, J=7.9Hz, 2H), 6.83 (dt, J₁=7.8Hz, J₂=1.1Hz, 2H), 6.47 (t, J=7.5Hz, 2H), 2.63 (m, 2H), 1.15 (dd, J₁=15.2Hz, J₂=6.9Hz, 6H), 0.92 (dd, J₁=10.4Hz, J₂=6.9Hz, 6H).

³¹P (161.9 MHz, THF-d₈), δ -6.57 ppm (Singulett).

Beispiel 18

**Trimethylsilyl-bis(pentafluorphenyl)boranyl-cyclopentadien,
(CH₃)₃Si(C₅H₄)B(C₆F₅)₂ (Verbindung 18)**

Eine Suspension von Me₃Si(C₅H₄)Li (4,20 g, 29,1 mmol) in 25 ml Hexan wurde bei -70°C innerhalb von 15 Min. mit einer Lösung von Chlorbis(pentafluorphenyl)boran, ClB(C₆F₅)₂, (11,09 g, 29,1 mmol) in 50 ml Hexan versetzt. Die Mischung wurde unter Rühren über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Nach Filtrieren der gelben Suspension wurde der Feststoff mit Hexan (5 ml x 2) gewaschen. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile vom Filtrat unter vermindertem Druck verblieb eine gelblich-braune gummiartige Flüssigkeit, die innerhalb von wenigen Tagen bei Raumtemperatur langsam zu gelblich-braunen Kristallen kristallisierte (13,6 g, ca. 97 %).

^1H -NMR (400.13 MHz, CD_2Cl_2); δ Hauptisomer: 7.61 (br. 1H) 7.10 (br. 1H), 7.00 (br. 1H), 4.9 (br. 1H), 0.00 (s, 9H).

^{11}B -NMR (80.25 MHz, CD_2Cl_2); δ 53.0 (br. s).

^{19}F -NMR (376.3 MHz, CD_2Cl_2); δ -130.6 (m, 4F), -152.0 (m, 2F), -162.6 (m, 4F).

5

1. a). R. Duchateau, S. J. Lancaster, M. Thornton-Pett und M. Bochmann. *Organometallics* 1997, 16, 4995. b). M. Bochmann, S. J. Lancaster und O. B. Robinson. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 2081.

- 10 2. S. J. Lancaster, M. Thornton-Pett, D. M. Dowson und M. Bochmann. *Organometallics* 1998, 17, 3829.

Beispiel 19

- 15 **Trimethylstannyl-2-methyl-bis(pentafluorphenyl)boranylinden,**
 $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-2-CH}_3\text{-(C}_9\text{H}_5\text{)B(C}_6\text{F}_5\text{)}_2$ (Verbindung 19)

Eine Lösung von Bis(trimethylstannyl)-2-methylinden, $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{-2-Me-(C}_9\text{H}_5\text{)}$, (3,29 g, 7,23 mmol) in 30 ml Pentan wurde auf -70°C abgekühlt und über eine
20 Kanüle innerhalb von 20 Min. tropfenweise mit einer Lösung von Bis(pentafluorphenyl)borchlorid, $\text{ClB(C}_6\text{F}_5\text{)}_2$, (2,75 g, 7,23 mmol) in 30 ml Pentan versetzt. Es entstand sofort eine leuchtend gelbe Aufschlämmung. Die Mischung wurde 2 Stunden bei -70°C gehalten und über Nacht (14 Stunden) langsam auf 12°C erwärmen gelassen. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile aus der gelben Auf-
25 schlämmung wurde der Rückstand zum Absublimieren von Me_3SnCl 5 Stunden bei $2,5 \times 10^{-3}$ mbar gehalten. Der Rückstand wurde in 30 ml Pentan aufgenommen, wieder gelöst und über Nacht in einem auf -30°C eingestellten Gefrierschrank gelagert. Die leuchtendgelben Kristalle wurden abfiltriert und mit kaltem Pentan gewaschen, was 1,36 g Produkt (29,5 %) in reiner Form ergab. Aus der konzen-
30 trierten kalten Mutterlauge wurde eine zweite Fraktion von 1,01 g (21,9 %) isoliert (insgesamt 51 %). Beide Fraktionen sind spektroskopisch rein.

NMR:

5 ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2); δ 7.38 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.17 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.05 (t, $J=7.1$ Hz, 1H), 6.99 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 4.85 (s, mit Sn Satelliten infolge von Kopplung über zwei Bindungen, 1H), 2.26 (s, 3H), 0.18 (s, 9H).

^{11}B (128.4 MHz, CD_2Cl_2); δ 54.1.

10 ^{13}C (100.58 MHz, CD_2Cl_2); δ 177.9, 146.2 (md, $^1J_{\text{C-F}}=240.5$ Hz), 144.4, 142.8, 142.6 (md, $^1J_{\text{C-F}}=254.7$ Hz), 138.2 (md, $^1J_{\text{C-F}}=269.7$ Hz), 124.6, 123.9, 121.2, 120.6, 63.7, 19.1, -7.5.

15 ^{19}F (376.3 MHz, CD_2Cl_2); δ -132.1 (dd, $J_1=23$ Hz, $J_2=9$ Hz, o-F), -153.0 (t, $J=20$ Hz, p-F), -162.4 (dt, $J_1=20$ Hz, $J_2=9$ Hz, m-F).

Beispiel 20

20 **Bis(pentafluorphenyl)boranyl-2-methyl-trimethylstannyl-4-phenylinden,**
[(F_5C_6) $_2\text{B}$ -2- CH_3 -4- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_9\text{H}_4)$ -Sn(CH_3) $_3$ (Verbindung 20)

Eine Suspension von Bis(trimethylstannyl)-2-methyl-4-phenylinden, (Me_3Sn) $_2$ -2-Me-4-Ph-(C_9H_4), (7,028 g, 13,2 mmol) in 40 ml trockenem Pentan wurde bei -70°C über eine Kanüle innerhalb von 30 Min. mit einer Lösung von
25 Bis(pentafluorphenyl)borchlorid, $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, (5,026 g, 13,2 mmol) in 20 ml trockenem Pentan versetzt. Die Mischung (eine blassgelbe Aufschlämmung) wurde 260 Min. bei -70°C gerührt und dann innerhalb von 35 Min. auf -30°C erwärmt. Dann wurden die flüchtigen Anteile unter Vakuum abgezogen, wobei die Temperatur unter -30°C gehalten wurde. Die erhaltene gelbe Paste wurde durch 6 Stunden
30 Vakuumbehandlung vom Nebenprodukt Trimethylzinnchlorid befreit, wobei 8,72 g (92,6 %) eines klebrigen gelben Feststoffs als Rohprodukt erhalten wurden.

Beispiel 21

5 **Bis(pentafluorphenyl)boranylcyclopentadienyl-zirconiumtrichlorid,**
 (C₆F₅)₂B(C₅H₄)ZrCl₃ (Verbindung 21).

10 Eine Suspension von ZrCl₄ (1,92 g, 8,24 mmol) in 30 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Trimethylsilyl-bis(pentafluorphenyl)boranyl-cyclopentadien, Me₃Si(C₅H₄)B(C₆F₅)₂, (4,0 g, 8,25 mmol) in 60 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde über Nacht (16 h) unter Ar gerührt. Nach Filtrieren der Suspension wurde der hellgelbe Feststoff mit Toluol (2 x 5 ml) gewaschen und der lockere Feststoff unter einem Vakuum von 3 x10⁻³ mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (3,88 g, 77,6 %).

15 **NMR:**

¹H (400.13 MHz, d₈-Toluol); δ 6.87 (br. s), 6.51 (br. s), 6.46 (t, J=2.5 Hz), 6.28 (t, J=2.6Hz).

20 ¹¹B (128.4 MHz, d₈-Toluol); δ 54.3 (breites Signal bei 65-45 ppm mit Maximum bei 54.3 ppm).

¹⁹F (376.3 MHz, d₈-Toluol); δ -127.3 (br. s), -128.4 (d, J=19.9 Hz), -146.1 (br.s), -149.6 (d, J=20.8 Hz), -160.0 (br. s), -161.3 (t, J=16.1 Hz).

25

Beispiel 22**1-Bis(pentafluorphenyl)boranyl-2-methyl-(indenyl)]zirconiumtrichlorid,
[1-(C₆F₅)₂B-(2-CH₃-C₉H₅)ZrCl₃] (Verbindung 22)**

5

Eine Suspension von Zirkoniumtetrachlorid, (ZrCl₄) (2,84 g, 12,2 mmol) in 20 ml Toluol wurde bei 0°C mit einer Lösung von Trimethylstannyl-2-methyl-bis(pentafluorphenyl)boranylinden, (7,89 g, 12,2 mmol) in 30 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und über Nacht unter Argon-Atmosphäre gerührt. Die erhaltene trübe orangefarbene Lösung wurde zur
10 Abtrennung geringer unlöslicher Anteile filtriert und das Filtrat trockengezogen. Der orangefarbene Feststoff wurde in 30 ml Hexan aufgenommen, 30 Minuten gerührt und dann über eine Kanüle filtriert. Danach wurde der Feststoff nochmals mit Hexan (2 x 20 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, was 6,71 g (82 %) eines
15 lockeren orangegelben Feststoffs ergab.

NMR:

¹H (400.13 MHz, CD₂Cl₂), δ 7.88 (d, J=8.2 Hz, 1H), 7.59 (m, 1H), 7.47 (m, 2H),
20 7.29 (s, 1H), 2.42 (s, 3H).

¹¹B (128.4MHz, CD₂Cl₂) δ 56.5 ppm (breit über einen Bereich von 45-65 ppm).

¹⁹F (376.3MHz, CD₂Cl₂) δ -128.9 (d, J=18.4Hz, 4F, o-F), -149.2 (t, J=20Hz, 2F, p-F), -160.6 (m, 4F, m-F).
25

Beispiel 23

**[Bis(pentafluorphenyl)boranyl-2-methyl-4-phenylindenyl]zirconiumtrichlorid,
[1-(F₅C₆)₂B-2-CH₃-4-C₆H₅-(C₉H₄)ZrCl₃] (Verbindung 23)**

- 5 Eine Suspension von Zirconiumtetrachlorid, ZrCl₄, (2,85 g, 12,2 mmol) in 25 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Min. mit einer Lösung des Rohproduktes von [Bis(pentafluorphenyl)boranyl-2-methyl-trimethylstannyl-4-phenylinden], 1-(F₅C₆)₂B-2-Me-3-Me₃Sn-4-Ph-(C₉H₄), (8,72 g) in 35 ml Toluol
10 versetzt. Die Mischung nahm eine rote Farbe an und wurde unter Argon-Atmosphäre 16 Stunden gerührt. Die erhaltene orangegelbe Suspension wurde über eine Kanüle filtriert und der feste Rückstand mit Toluol (2 x 20 ml) gewaschen. Das Filtrat wurde mit der Waschlösung vereinigt und unter vermindertem Druck von flüchtigen Anteilen befreit, wobei ein klebriger oranger Feststoff zurückblieb, der mit
15 trockenem Hexan (2 x 15 ml) gewaschen und filtriert wurde. Nach Trocknen des Feststoffs unter Vakuum verblieben 2,0 g eines orangefarbenen Pulvers, welches die Akzeptor-Halbsandwichverbindung als Rohprodukt enthält.

Beispiel 24

- 20 **Dimethylphosphino-cyclopentadienyl-bis(pentafluorphenyl)boranyl-cyclopentadienyl-zirconiumdichlorid,
[(C₅H₄)(CH₃)₂PB(C₆F₅)₂(C₅H₄)ZrCl₂] (Verbindung 24)**
- 25 Eine Suspension von Bis(pentafluorphenyl)boranyl-cyclopentadienylzirconiumtrichlorid, [(C₆F₅)₂B(C₅H₄)ZrCl₃], (0,963 g, 1,59 mmol) in 10 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Min. mit einer Lösung von Trimethylsilyldimethylphosphinocyclopentadien, Me₃Si(C₅H₄)PMe₂, (0,315 g, 1,59 mmol) in 10 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde mit einem Ölbad 15 Stunden auf 80°C erhitzt. Die
30 Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Abtrennung von geringen unlöslichen Anteilen über Celite filtriert. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile von dem fast farblosen Filtrat verblieb ein weißlicher dichter kristalliner

- 46 -

Feststoff, der laut ^1H NMR eine Reinheit von 90 % bezüglich der Titelverbindung aufwies. Das Produkt wurde mit Hexan (2 x 15 ml) gewaschen, unter Vakuum getrocknet, in 15 ml Toluol resuspendiert und über Celite filtriert, was eine leicht gelbliche Lösung ergab. Die Lösung wurde auf -35°C abgekühlt, und nach einigen

5 Tagen Stehen lassen in der Kälte beginnen langsam Kristalle zu wachsen. Es wurden 0,76 g kristalliner Feststoff erhalten (68,6 %).

NMR:

- 10 ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2); δ 6.85 (m, 4H), 6.73 (m, 2H), 6.33 (s, 2H), 1.91 (d, $J=10.6\text{Hz}$, 6H).
- ^{11}B (128.4 MHz, CD_2Cl_2); δ -11.9 (breites d, $J=65\text{ Hz}$).
- 15 ^{13}C (100.58 MHz, CD_2Cl_2); δ 148.0 (dm, $J=250\text{Hz}$), 140.5 (dm, $J=244.6\text{Hz}$), 137.9 (dm, $J=258.7\text{Hz}$), 124.6 (d, $J=7\text{Hz}$), 123.3, 122.2, 118.5 (d, $J=8\text{Hz}$), 110,4 (d, $J=65.0\text{Hz}$), 14.2 (d, $J=36.2\text{Hz}$).
- ^{19}F (376.3 MHz, CD_2Cl_2); δ -128.2 (d, $J=23\text{Hz}$, 4F, o-F), -156.9 (t, $J=21\text{Hz}$, 2F, p-F), -163.1 (m, 4F, m-F).
- 20 ^{31}P (161.9 MHz, CD_2Cl_2); δ 2.7 (m).

Beispiel 25

25

Diethylphosphino-cyclopentadienyl-bis(pentafluorphenyl)boranyl-cyclopentadienyl-zirconiumdichlorid,

$[(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}_2]$ (Verbindung 25)

30

Eine Suspension von Bis(pentafluorphenyl)boranyl-cyclopentadienylzirconiumtrichlorid, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}_3]$, (4,18 g, 6,89 mmol) in 60 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur über eine Kanüle innerhalb von 25 Min. mit einer Lösung von Trimethylsilyl-diethylphosphino-cyclopentadien, $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PEt}_2$, (1,50 g,

- 47 -

6,63 mmol) in 20 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde in einem 100°C heißen Ölbad 24 Stunden erhitzt. Die erhaltene leicht trübe Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über Celite filtriert. Der nach Abziehen von flüchtigen Anteilen aus dem klaren und farblosen Filtrat unter vermindertem Druck zurückbleibende weißliche kristalline Feststoff wurde mit Hexan (2 x 20 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, was 3,77g (78,5 %) eines weißen Feststoffs ergab. Das Produkt, das laut NMR im Wesentlichen rein war, wurde in möglichst wenig Toluol wieder gelöst und die klare Lösung gerade bis zur Trübung mit Hexan versetzt und einige Wochen auf -35°C abgekühlt. An der Behälterwand schied sich langsam ein mikrokristallines Pulver ab. Der Überstand wurde abdekantiert und das Produkt unter Vakuum getrocknet. Das Produkt war NMR-spektroskopisch rein.

NMR:

15

¹H (400.13 MHz, CD₂Cl₂); δ 6.84 (4H), 6.76 (2H), 6.29 (2H), 2.56 (m, 2H), 2.18 (m, 2H), 1.06 (m, 6H).

20

¹¹B (128.4 MHz, CD₂Cl₂); δ -11.9 (d, J=67Hz)

¹⁹F (376.3 MHz, CD₂Cl₂); δ -127.8 (d, J=20 Hz, 4F, o-F), -157.1 (t, J=19 Hz, 2F, p-F), -163.2 (m, 4F, m-F).

25

³¹P (161.9 MHz, CD₂Cl₂); δ 14.3 (m).

Beispiel 26

Diisopropylphosphino-cyclopentadienyl-bis(pentafluorphenyl)boranyl-cyclopentadienyl-zirconiumdichlorid,

5 **$[(C_5H_4)\{(CH_3)_2CH\}_2PB(C_6F_5)_2(C_5H_4)ZrCl_2]$ (Verbindung 26)**

Eine Suspension von Bis(pentafluorphenyl)boranyl-cyclopentadienylzirconiumtrichlorid, $(C_6F_5)_2B(C_5H_4)ZrCl_3$, (3,80 g, 6,26 mmol) in 50 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur über eine Kanüle innerhalb von 20 Min. mit einer Lösung von Trimethylsilyl-diisopropylphosphino-cyclopentadien, $Me_3Si(C_5H_4)P(CHMe_2)_2$, (1,59 g, 6,25 mmol) in 20 ml Toluol versetzt. Die erhaltene klare orangerote Lösung wurde mit einem 100°C heißen Ölbad 24 Stunden erhitzt, wobei eine leicht trübe hellgelbe Lösung anfiel. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Abtrennung von geringen unlöslichen Anteilen über Celite filtriert. Nach
10 Abziehen der flüchtigen Anteile von dem Filtrat unter vermindertem Druck verblieb ein weißlicher kristalliner Feststoff. Der Feststoff wurde mit trockenem Hexan (2 x 10 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, was 4,01 g eines weißen Pulvers (85%) ergab. Das Produkt wurde in möglichst geringen Mengen Toluol wieder gelöst und zwei Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei Kristalle zu wachsen
15 beginnen. Danach wurde die Lösung zwei Wochen in einem 4°C-Kühlschrank aufbewahrt, wonach die Kristalle abfiltriert wurden, die für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren. Die Einheitszelle enthält vier Moleküle in verschiedenen Konformationen, die alle PB-verbrückt sind. $d(PB) = 2.05 - 2.11$ Angström.

20

25 **Beispiel 27**

Diphenylphosphino-cyclopentadienyl-bis(pentafluorphenyl)boranyl-cyclopentadienyl-zirconiumdichlorid,

$[(C_5H_4)(C_6H_5)_2PB(C_6F_5)_2(C_5H_4)ZrCl_2]$ (Verbindung 27)

30 Eine Suspension von Bis(pentafluorphenyl)boranyl-cyclopentadienylzirconiumtrichlorid, (2,25 g, 3,71 mmol) in 25 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Trimethylsilyl-diphenylphosphino-cyclopentadien, (1,16 g, 3,61 mmol)

in 13 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde mit einem Ölbad 24 Stunden auf 110°C erhitzt. Die leicht trübe Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Abtrennung von geringen unlöslichen Anteilen über Celite filtriert. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile von dem klaren Filtrat unter
5 vermindertem Druck verblieb ein weißlicher pulveriger Feststoff, der mit Hexan (2 x 15 ml) und dann mit Toluol (15 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet wurde, was 2,53 g eines weißen Pulvers ergab (85 %). Das Produkt ist laut NMR rein.

NMR:

10 ¹H (400.13 MHz, CD₂Cl₂); δ breite Resonanzen zwischen 7.6 und 6.2 ppm, Hinweis auf dynamische Prozesse in Lösung.

¹¹B (128.4 MHz, CD₂Cl₂): δ -7.9.

15 ³¹P (161.9 MHz, CD₂Cl₂): δ 22.4.

Beispiel 28

20 **1-Dimethylphosphino-2-methylindenyl-bis(pentafluorphenyl)boranylcyclopentadienyl-zirconiumdichlorid,**
[(2-CH₃-C₉H₅)(CH₃)₂PB(C₆F₅)₂(C₅H₄)ZrCl₂] (Verbindung 28)

Eine Suspension von Bis(pentafluorphenyl)boranylcyclopentadienylzirconiumtrichlorid, (C₆F₅)₂BCpZrCl₃, (2,08 g, 3,43 mmol) in 30 ml Toluol wurde bei 0°C
25 innerhalb von 15 Minuten mit einer Lösung von 1-Trimethylstannyl-2-methyl-3-dimethylphosphinoinden, 1-Me₃Sn-2-Me-3-Me₂P(C₉H₅), (1,18 g, 3,34 mmol) in 23 ml Toluol versetzt. Die erhaltene trübe gelbe Mischung wurde unter Argon 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die leicht trübe Lösung wurde über Celite filtriert und unter vermindertem Druck von flüchtigen Anteilen befreit, wobei ein gelber Feststoff
30 zurückblieb, welcher in 20 ml Hexan aufgenommen und 20 Minuten gerührt wurde. Die feine Suspension wurde filtriert und der Feststoff noch zweimal mit Hexan (2 x

20 ml) gewaschen. Trocknen des Feststoffs unter Vakuum ergab 2,40 g Substanz (94 %).

NMR:

5

^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.74 (d, $J=8.52$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J=8.94$ Hz, 1H), 7.46 (m, 1H), 6.82 (d, $J=2.45$ Hz, 1H), 6.62 (m, 1H), 6.52 (m, 1H), 6.31 (s, 1H), 5.98 (s, 1H), 2.51 (s, 3H), 2.13 (d, $J=10.75$ Hz, 3H), 2.03 (d, $J=10.55$ Hz, 3H).

10

^{11}B (128.4 MHz, CD_2Cl_2): δ -9.68 ppm (d, $J=56.8$ Hz).

^{19}F (376.3 MHz, CD_2Cl_2): δ -126.2 (s, 2F), -126.6 (s, 2F), -157.1 (m, 2F), -162.9 (m, 4F).

15

^{31}P (161.9 MHz, CD_2Cl_2): δ 10.48 ppm.

Beispiel 29

20 **1-Diethylphosphino-2-methyl-indenyl-bis(pentafluorophenyl)boranyl-cyclopentadienyl-zirconiumdichlorid,**
 $[2\text{-CH}_3\text{-C}_9\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}_2]$ (Verbindung 29)

Eine Lösung von 1-Trimethylstannyl-2-methyl-3-diethylphosphino(inden), 1-Me₃Sn-
25 2-Me-3-Et₂P-(C₉H₅), (0,476 g, 1,25 mmol) in 15 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Minuten zu einer Suspension von Bis(pentafluorophenyl)boranyl-cyclopentadienylzirconiumtrichlorid, (C₆F₅)₂B(C₅H₄)ZrCl₃, (0,758 g, 1,25 mmol) in 15 ml Toluol gegeben. Die trübe Lösung wurde 18 Stunden gerührt, wonach die leicht trübe Lösung zur Abtrennung geringer unlöslicher Anteile über
30 Celite filtriert wurde. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck trockengezogen. Der gelbe Feststoff wurde in 20 ml Hexan aufgenommen und 30 Minuten gerührt. Die Suspension wurde filtriert und der Feststoff mit Pentan (2 x 10 ml) gewaschen

und unter Vakuum getrocknet, was 0,837 g (85 %) gelbes pulveriges Produkt lieferte. Das Produkt ist NMR-spektroskopisch rein.

NMR:

5

¹H (400.13MHz, C₆D₆): δ 7.45 (d, J=7.72Hz, 1H), 7.28 (d, J=8.41Hz, 1H), 7.06 (t, J=7.18Hz, 1H), 6.72 (t, J=8.14Hz, 1H), 6.46 (m, 1H), 6.35 (m, 2H), 6.12 (s, 1H), 5.75 (s, 1H), 2.20 (m, 1H), 2.07 (s, 3H), 2.02 (m, 1H), 1.78 (m, 2H), 0.26 (m, 6H).

10

¹¹B (128.4MHz, C₆D₆): δ -9.1ppm.

15

¹⁹F (376.3MHz, C₆D₆): δ -124.9 (d, J=13.5Hz, 2F, o-F), -125.2 (d, J=13.2Hz, 2F, o-F), -155.4 (t, J=21.8Hz, 1F, p-F), -155.7 (t, J=21.0Hz, 1F, p-F), -162.1 (m, 4F, m-F).

³¹P (161.9MHz, C₆D₆): δ 28.1 ppm.

Beispiel 30

20

**1-Dimethylphosphino-2-methyl-indenyl-1'-bis(pentafluorophenyl)boranyl-2'-methyl-indenyl-zirconiumdichlorid,
[(2-CH₃-C₉H₅)-(CH₃)₂PB(C₆F₅)₂-(2-CH₃-C₉H₅)ZrCl₂] (Verbindung 30)**

25

Eine Suspension von 1-Bis(pentafluorophenyl)boranyl-2-methylindenylzirconiumtrichlorid, [1-(C₆F₅)₂B-2-Me-(C₉H₅)ZrCl₃], (1,136 g, 1,69 mmol) in 30 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur über eine Kanüle innerhalb von 10 Minuten mit einer Lösung von 1-Trimethylstannyl-2-methyl-3-dimethylphosphino-inden, 1-Me₃Sn-2-Me-3-Me₂P-C₉H₅, (0,598 g, 1,69 mmol) in 18 ml Toluol versetzt. Die leicht trübe Lösung wurde unter Rühren 6 Stunden mit einem 60°C heißen Ölbad erhitzt. Dabei bildete sich eine große Menge eines gelben Feststoffs. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Überstand über eine Kanüle in ein anderes Schlenkrohr filtriert. Der Feststoff wurde mit Toluol (3 x 5 ml) und Hexan (2 x 5 ml)

30

gewaschen, wonach die Waschlösungen mit dem Filtrat vereinigt wurden. Der verbleibende Feststoff wurde unter Vakuum getrocknet, was 0,71 g (50,8 %) eines hellgelben mikrokristallinen Feststoffs ergab. Die NMR-Spektren dieses Feststoffs in CD_2Cl_2 zeigen hauptsächlich *rac*-Isomer (*rac*-Isomer:*meso*-Isomer = 90:10). Das mit
5 den Waschlösungen vereinigte Filtrat wurde trockengezogen, mit Hexan (2 x 20 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, was 0,67 g (48 %) eines gelben pulverigen Produkts ergab. Die NMR-Spektren in CD_2Cl_2 zeigen hauptsächlich *meso*-Isomer (*rac*-Isomer:*meso*-Isomer = 20:80). Die Gesamtausbeute der Umsetzung beträgt mehr als 98 %, und unter diesen Reaktionsbedingungen beträgt das Verhältnis von *rac* zu
10 *meso* 62:38.

NMR:

^1H (400.13MHz, CD_2Cl_2):

15 *rac*-Isomer δ 7.71 (d, J=8.7Hz, 1H), 7.55 (m, 2H), 7.38 (m, 2H), 7.26 (d, J=7.6Hz, 1H), 7.05 (m, 1H), 6.73 (s, 1H), 6.65 (d, J=2.1Hz, 1H), 2.26 (d, verbreitert J=10.7Hz, 6H), 2.24 (s, 3H), 1.70 (s, 3H).

20 *meso*-Isomer δ 7.71 (d, J=8.6Hz, 1H), 7.47 (d, J=8.5Hz, 1H), 7.40 (d, J=8.5Hz, 1H), 7.26 (t, J=6.7Hz, 1H), 7.04 (t, J=8.0Hz, 2H), 6.79 (s, 1H), 6.60 (s, 1H), 6.56 (s, 2H), 2.59 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.27 (dd, J=9.8Hz, 6H).

25 ^{11}B (128.4MHz, CD_2Cl_2):

rac-Isomer δ -7.09 (Singulett).

meso-Isomer δ -7.04 (Singulett).

^{19}F (376.3MHz, CD_2Cl_2):

30 *rac*-Isomer δ -124.6 (m, 1F, o-F), -127.2 (breites s, 2F, o-F), -128.6 (m, 1F, o-F), -157.3 (t, J=20.8Hz, 1F, p-F), -157.6 (t, J=20.5Hz,

- 53 -

1F, p-F), -161.8 (m, 1F, m-F), -163.0 (m, 2F, m-F), -163.7 (m, 1F, m-F).

meso-Isomer δ -124.2 (m, 1F, o-F), -127.6 (breit, 3F, o-F), -157.4 (m, 2F, p-F), -161 bis -163 (breit, 4F, m-F).

5

^{31}P (161.9MHz, CD_2Cl_2),

rac-Isomer δ 18.9 (breites Multipllett).

meso-Isomer δ 17.75 (breites Multipllett).

10

Beispiel 31

9-Diethylphosphinofluorenylbis(pentafluorphenyl)boranycyclopentadienyl-zirconiumdichlorid,

$[(\text{C}_{13}\text{H}_8)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Et}_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}_2]$ (Verbindung 31)

15

Eine Suspension von 9-Diethylphosphinofluorenyllithium, $\text{Li}[9\text{-Et}_2\text{P}(\text{C}_{13}\text{H}_8)]$, (0,235 g, 0,903 mmol) in 15 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur über eine Kanüle innerhalb von 10 Min. mit einer Lösung von Bis(pentafluorphenyl)boranycyclopentadienyl-zirconiumtrichlorid, $(\text{F}_5\text{C}_6)_2\text{BCpZrCl}_3$, (0,548 g, 0,903 mmol) in 25 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde nach beendeter Zugabe bräunlich-rot. Nach Rühren über Nacht unter Ar-Atmosphäre wurde die trübe Lösung zur Abtrennung von LiCl über Celite filtriert. Die klare orangefarbene Lösung wurde trockengezogen, wobei ein dichter orangefarbener Feststoff zurückblieb, der mit Pentan (2 x 15 ml) gewaschen und getrocknet wurde. Dabei wurde 0,71 g (95 %) eines dichten gelblich-orangen mikrokristallinen Feststoffs erhalten. Hierbei handelte es sich laut NMR-Analyse um die Titelverbindung.

25

NMR-spektroskopische Charakterisierung:

- 54 -

- ^1H (400.13 MHz, C_6D_6), δ 7.94 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H), 7.53 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H), 7.45 (pseudo-t, $J=7.7\text{Hz}$, 2H), 7.19 (pseudo-t, $J=8.3\text{Hz}$, 2H), 6.37 (m, 2H), 6.06 (s, 2H), 2.42 (m, 2H), 2.04 (m, 2H), 0.38 (m, 6H).
- 5 ^{11}B (128.4 MHz, C_6D_6), δ -9.3 (br.s).
- ^{19}F (376.9 MHz, C_6D_6), δ -125.2 (d, $J=22\text{Hz}$, 4F, o-F), -155.5 (t, $J=21\text{Hz}$, 2F, p-F), -162.2 (t, $J=22\text{Hz}$, 4F, m-F).
- 10 ^{31}P (161.9 MHz, C_6D_6), δ 35.1 (br.s.).

Beispiel 32

- 15 **9-Diethylphosphinofluorenyl-1-bis(pentafluorphenyl)boranyl-2-methylindenyl-zirconiumdichlorid,**
 $[(\text{C}_{13}\text{H}_8)-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2-(2-\text{CH}_3-\text{C}_9\text{H}_5)\text{ZrCl}_2]$ (Verbindung 32)

- Eine Suspension von 9-Diethylphosphinofluorenyllithium, $\text{Li}[9\text{-Et}_2\text{P}-(\text{C}_{13}\text{H}_8)]$, (0,29 g, 1,11 mmol) in 15 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur über eine Kanüle, innerhalb von 10 Min. mit einer Lösung von 1-Bis(pentafluorphenyl)boranyl-2-methylindenyl-zirconiumtrichlorid, $[1-(\text{F}_5\text{C}_6)_2\text{B}-2\text{-Me}-(\text{C}_9\text{H}_5)\text{ZrCl}_3]$, (0,75 g, 1,11 mmol) in 30 ml Toluol versetzt. Die orangerote Suspension wurde unter Ar-Atmosphäre über Nacht gerührt und dann über Celite filtriert, wonach der Feststoff zur besseren Auflösung des Produkts mit CH_2Cl_2 gewaschen wurde. Der nach
- 20 Trockenziehen der vereinigten Filtrate verbleibende orangefarbene Rückstand wurde mit Pentan (3 x 15 ml) gewaschen. Das orangefarbene Pulver wurde unter Hochvakuum ($1,0 \times 10^{-3}$ mbar) getrocknet, wobei 0,81 g (82 %) Produkt in Form von orangefarbenem Pulver zurückblieb. Hierbei handelte es sich laut NMR-spektroskopischer Analyse um die Titelverbindung,
- 25 **$[(\text{C}_{13}\text{H}_8)-9\text{-Et}_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2-2\text{-Me}-(\text{C}_9\text{H}_5)\text{ZrCl}_2]$.**
- 30

NMR-spektroskopische Charakterisierung:

¹H (400.13 MHz, C₆D₆), δ 7.75 (t, J=8.7Hz, 2H), 7.66 (d, J=8.2Hz, 1H), 7.50 (t, J=8.5Hz, 2H), 7.43 (d, J=8.9Hz, 1H), 7.34 (d, J=8.4Hz, 1H), 7.29 (d, J=8.4Hz, 1H), 7.17 (t, J=8.3Hz, 1H), 6.99 (t, J=8.3Hz, 1H), 6.97 (t, J=8.1Hz, 1H), 6.76 (t, J=7.8Hz, 1H), 6.60 (s, 1H), 2.93-2.87 (m, 1H), 2.63-2.43 (m, 3H), 0.65 (m, J=7.3Hz, 3H), 0.52 (m, 3H).

¹¹B (128.4 MHz, C₆D₆), δ -6.20 ppm (breites Singulett).

¹⁹F (376.3 MHz, C₆D₆), δ -126.3 (s, 3F, o-F), -130.1 (m, 1F, o-F), -155.7 (m, 2F, p-F), -160.5 (m, 1F, m-F), -162.2 (s, 3F, m-F).

³¹P (161.9 MHz, C₆D₆), δ 45.3 ppm (br.s.).

Beispiel 33

1-Diethylphosphino-2-methyl-4-phenyl(indenyl)-1-bis-(pentafluorphenyl)-boranyl-2-methyl-4-phenyl(indenyl)zirconiumdichlorid,

[(2-CH₃-4-C₆H₅-C₉H₄)-(C₂H₅)₂PB(C₆F₅)₂-(2-CH₃-4-C₆H₅-C₉H₄)ZrCl₂]

(Verbindung 33)

Eine Lösung des Akzeptor-Halbsandwich-Rohproduktes Bis(pentafluorphenyl)boranyl-2-methyl-4-phenylindenylzirconiumtrichlorid, [(F₅C₆)₂B-2-Me-4-Ph-(C₉H₄)ZrCl₃], (0,655g) in 10 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Min. tropfenweise mit einer Lösung von 1-Diethylphosphino-2-methyl-3-trimethylstannyl-4-phenylinden, (1-Et₂P-2-Me-3-Me₃Sn-4-Ph-C₉H₄), (0,404 g, 0,877 mmol) in 10 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde sofort trüb, und nach beendeter Zugabe bildete sich eine große Menge eines orangefarbenen Niederschlags. Die Mischung wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Suspension filtriert und der Feststoff mit Toluol (2 x 6 ml) gewaschen. Das mit den Waschlösungen vereinigte Filtrat wurde trockengezogen, was einen Feststoff ergab, der in 15 ml trockenem Hexan aufgenommen und nach 15 Min. Rühren filtriert wurde. Der orangefarbene Feststoff wurde dann weiter mit Hexan (2 x 6 ml) gewaschen und filtriert. Der feste Rückstand wurde unter Hochvakuum getrocknet, was 0,46 g eines orangefarbenen Pulvers ergab.

Dieses Rohprodukt der Titelverbindung wurde ohne Reinigung zur Polymerisation eingesetzt.

Beispiel 34

5

Ethen-Polymerisation

In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A Stahlautoklav wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destiliertes Toluol vorgelegt und bei 60°C mit einer
10 Injektionsspritze der Katalysator zugegeben. Als Katalysator dienten 5×10^{-8} mol $[(cp)Et_2PB(C_6F_5)_2(cp)ZrCl_2]$ (Verbindung Nr. 25) in 0,33 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (0,5 mmol). Mit Ethen wurden konstant 10 bar eingestellt. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 60° bis 72°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polyethen wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10
15 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Polymerausbeute: 3,7 g

Katalysator-Aktivität: 148 Tonnen PE pro mol Zr und Stunde

20

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 3,56$ dl/g

GPC: (universelle Eichung unter Verwendung $M_w = 356$ kg/mol
von Polystyrolstandards) $M_n = 141$ kg/mol

25

DSC: (2. Aufheizung) Schmelztemperatur: $T_m = 139^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie: $H_m = 176$ J/g

Beispiel 35**Ethen-Polymerisation**

- 5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A Stahlautoklav wurden 100 ml trockenes, unter Innertgas destiliertes Toluol vorgelegt und bei 80°C mit einer Injektionsspritze der Katalysator zugegeben. Als Katalysator dienten 1×10^{-7} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ (Verbindung Nr. 31) in 0,66 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (1 mmol). Mit Ethen wurden konstant 10 bar eingestellt.
- 10 Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 80° bis 88°C und wurde nach 3 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polyethen wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/1 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz in Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

- 15 Polymerausbeute: 2,9 g
Katalysator-Aktivität: 58 Tonnen PE pro mol Zr und Stunde

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 7,86 \text{ dl/g}$

- 20 GPC: (universelle Eichung unter Verwendung $M_w = 1306 \text{ kg/mol}$
von Polystyrolstandards) $M_n = 102 \text{ kg/mol}$

Hochtemperatur-GPC/Viskosimetrie-Kopplung: Das Polymer ist langkettig
verzweigt.

25

- DSC: (2. Aufheizung) Schmelztemperatur: $T_m = 139^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie: $H_m = 166 \text{ J/g}$

Beispiel 36**Ethen-Polymerisation**

- 5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A Stahlautoklav wurden 100 ml trockenes, unter Innertgas destiliertes Toluol vorgelegt und bei 60°C mit einer Injektionsspritze der Katalysator zugegeben. Als Katalysator dienten 1×10^{-7} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ (Verbindung Nr. 31) in 0,66 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (1 mmol). Mit Ethen wurden konstant 10 bar eingestellt.
- 10 Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 60°-66°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polyethen wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

- 15 Polymerausbeute: 2,6 g
Katalysator-Aktivität: 52 Tonnen PE pro mol Zr und Stunde

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 13,25$ dl/g

- 20 GPC: (universelle Eichung unter Verwendung von Polystyrolstandards) $M_w = 11120$ kg/mol
 $M_n = 1420$ kg/mol
Hochtemperatur-GPC/Viskosimetrie-Kopplung: Das Polymer ist langkettig verzweigt.

- 25 DSC: (2. Aufheizung) Schmelztemperatur: $T_m = 137^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie: $H_m = 139$ J/g

Beispiel 37**Propen-Polymerisation**

5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurde ca. 1 m
 Propen vorgelegt und bei 20°C die Polymerisation in Masse durch Katalysatorzugabe
 mittels einer Druckschleuse gestartet. Als Katalysator dienten 1×10^{-6} mol [(2-M
 ind)Me₂PB(C₆F₅)₂(cp)ZrCl₂] (Verbindung Nr. 28) in 6,6 ml einer 10%igen
 toluolischen MAO-Lösung (10 mmol). Die Polymerisation lief im Temperat
 10 bereich 20°-25°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das gebildete Pol
 propen wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol g
 waschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C g
 trocknet.

15 Polymerausbeute: 14,4 g
 Katalysator-Aktivität: 28,8 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde

NMR (Triadenanalyse): 37 % isotaktisch
 41 % ataktisch
 20 22 % syndiotaktisch

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 1,13$ dl/g

25 GPC: (universelle Eichung unter Verwendung $M_w = 157$ kg/mol
 von Polystyrolstandards) $M_n = 88$ kg/mol

DSC: (2. Aufheizung) amorphes PP $T_g = -4^\circ\text{C}$

Beispiel 38**Propen-Polymerisation**

5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurde ca. 1 mol Propen vorgelegt und bei 20°C die Polymerisation in Masse durch Katalysatorzugab mittels einer Druckschleuse gestartet. Als Katalysator dienten 1×10^{-6} mol *rac*-[(2-Me ind)Me₂PB(C₆F₅)₂(2-Me-ind)ZrCl₂] (Verbindung Nr. 30-*rac*) in 1 ml einer 1molare toluolischen TIBA-Lösung (100 µmol) und 4 µmol N,N-Dimethylanilinium tetrakis-pentafluorphenylborat in Toluol (1 µmol / 1 ml). Die Polymerisation lief in 10 Temperaturbereich 20°-25°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polypropen wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

15

Polymerausbeute:	4,6 g
Katalysator-Aktivität:	9,2 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde

20

NMR (Triadenanalyse):	93 % isotaktisch
	5 % ataktisch
	2 % syndiotaktisch

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 4,38$ dl/g

25

GPC: (universelle Eichung unter Verwendung von Polystyrolstandards)	$M_w = 1289$ kg/mol
	$M_n = 313$ kg/mol

30

DSC: (1. Aufheizung)	Schmelztemperatur: $T_m = 156^\circ\text{C}$
	Schmelzenthalpie: $H_m = 115$ J/g
(2. Aufheizung)	Schmelztemperatur: $T_m = 151^\circ\text{C}$
	Schmelzenthalpie: $H_m = 101$ J/g

Beispiel 39**Propen-Polymerisation**

5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurde ca. 1 mol Propen vorgelegt und bei ca. 55°C die Polymerisation in Masse durch Katalysatorzugabe mittels einer Druckschleuse gestartet. Als Katalysator dienten 0,974 mg *rac*-
10 [(2-Me-4-Ph-ind)Et₂PB(C₆F₅)₂(2-Me-4-Ph-ind)ZrCl₂] als Rohkatalysator (aus Beispiel 33) in 6,6 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (10 mmol). Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 55°-60°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polypropen wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum-

15 Polymerausbeute: 20,3 g

NMR (Triadenanalyse): 99 % isotaktisch
1 % ataktisch
0 % syndiotaktisch

20

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 2,01 \text{ dl/g}$

DSC: (2. Aufheizung) Schmelztemperatur: $T_m = 161^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie: $H_m = 92 \text{ J/g}$

25

Bei einer entsprechend durchgeführten Polymerisation im Temperaturbereich 68°-72°C lag die gemessene Grenzviskosität in ODCB (ortho-Dichlorbenzol bei 140°C) immer noch bei 1,95 dl/g und die DSC-Messung (2. Aufheizung) ergab ein Schmelzmaximum $T_m = 161^\circ\text{C}$.

Beispiel 40**Propen-Polymerisation**

5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurde ca. 1 mol Propen vorgelegt und bei 20°C die Polymerisation in Masse durch Katalysatorzugabe mittels einer Druckschleuse gestartet. Als Katalysator dienten 1×10^{-6} mol [(flu)Et₂PB(C₆F₅)₂(cp)ZrCl₂] (Verbindung Nr. 31) in 6,6 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (10 mmol). Die Polymerisation lief im Temperatur-

10 bereich 20°-24°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polypropen wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

15	Polymerausbeute:	8,3 g
	Katalysator-Aktivität:	16,6 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde
	NMR (Triadenanalyse):	15 % isotaktisch
		41 % ataktisch
20		45 % syndiotaktisch

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 2,78$ dl/g

	GPC: (universelle Eichung unter Verwendung	$M_w = 534$ kg/mol
25	von Polystyrolstandards)	$M_n = 236$ kg/mol
	Hochtemperatur-GPC/Viskosimetrie-Kopplung:	Das Polymer ist langkettenver-
		zweigt
	DSC: (2. Aufheizung)	amorphes PP
		$T_g = -1^\circ\text{C}$

Beispiel 41**Propen-Polymerisation**

- 5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurde ca. 1 mol Propen vorgelegt und bei 20°C die Polymerisation in Masse durch Katalysatorzugabe mittels einer Druckschleuse gestartet. Als Katalysator dienten 1×10^{-6} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(2\text{-Me-ind})\text{ZrCl}_2]$ (Verbindung Nr. 32) in 6,6 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (10 mmol). Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 20°-23°C und wurde nach 60 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polypropen wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

- 15 Polymerausbeute: 14,5 g
Katalysator-Aktivität: 14,5 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde
- NMR (Triadenanalyse):
- 68 % isotaktisch
21 % ataktisch
11 % syndiotaktisch

20

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 1,04$ dl/g

- 25 DSC: (2. Aufheizung) Glasübergangstemperatur: $T_g = -6^\circ\text{C}$
Schmelzpeak: $T_m = 148^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie: $H_m = 32$ J/g

Beispiel 42**Ethen-Propen-Copolymerisation**

5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 10 g Propen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 40°C wurde der Druck von 3 bar mit Ethen auf 4 bar erhöht. Als Katalysator dienten $2,5 \times 10^{-7}$ mol $[(cp)Me_2PB(C_6F_5)_2(cp)ZrCl_2]$ (Verbindung Nr. 24) in 0,25 ml einer 1molaren toluolischen TIBA-Lösung (25 μ mol) und 1 μ mol
 10 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat in Chlorbenzol (1 μ mol / 1ml). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 4 bar auf 5 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 40°-44°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

15 Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

	Polymerausbeute:	3,5 g
20	Katalysator-Aktivität:	28,0 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

	FTIR:	Propen:	55 Gew.%
		Ethen:	45 Gew.%

25

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 2,12$ dl/g

	GPC: (universelle Eichung unter Verwendung von Polystyrolstandards)	$M_w = 193$ kg/mol
		$M_n = 106$ kg/mol

30

DSC:	amorphes Copolymer	$T_g = -57^\circ\text{C}$
------	--------------------	---------------------------

Beispiel 43**Ethen-Propen-Copolymerisation**

- 5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 10 g Propen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 40°C wurde der Druck von 3 bar mit Ethen auf 4 bar erhöht. Als Katalysator dienten $2,5 \times 10^{-7}$ mol $[(2\text{-Me-ind})\text{Me}_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ (Verbindung Nr. 28) in 1,65 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (2,5 mmol).
- 10 Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 4 bar auf 5 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 40°-44°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

- 15 Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Polymerausbeute:	5,2 g
Katalysator-Aktivität:	41,6 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

20

FTIR:	Propen:	41 Gew.%
	Ethen:	59 Gew.%

- 25 Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 2,29$ dl/g

GPC: (universelle Eichung unter Verwendung von Polystyrolstandards)	$M_w = 243$ kg/mol
	$M_n = 94$ kg/mol

- 30 DSC: (2. Aufheizung) Glasübergangstemperatur: $T_g = -57^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie: $H_m = 23$ J/g

Beispiel 44**Ethen-Propen-Copolymerisation**

- 5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 10 g Propen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 20°C wurde der Druck von 2 bar mit Ethen auf 3 bar erhöht. Als Katalysator dienten $2,5 \times 10^{-7}$ mol *rac*-[(2-Me-ind)Me₂PB(C₆F₅)₂(2-Me-ind)ZrCl₂] (Verbindung Nr. 30-rac) und 1,65 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (2,5 mmol). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und
- 10 der Druck von 3 bar auf 4 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 20°-23°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

- Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit
- 15 Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

- | | | |
|----|------------------------|--|
| 20 | Polymerausbeute: | 5,9 g |
| | Katalysator-Aktivität: | 47,2 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde |

- | | | | |
|--|-------|---------|----------|
| | FTIR: | Propen: | 63 Gew.% |
| | | Ethen: | 37 Gew.% |

- 25 Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 2,33$ dl/g

- | | | |
|--|---|--------------------|
| | GPC: (universelle Eichung unter Verwendung von Polystyrolstandards) | $M_w = 272$ kg/mol |
| | | $M_n = 125$ kg/mol |

- | | | | |
|----|----------------------|--------------------------|----------------------------|
| 30 | DSC: (2. Aufheizung) | Glasübergangstemperatur: | $T_g = -59^\circ \text{C}$ |
| | | Schmelzenthalpie: | $H_m = 7$ J/g |
| | | Schmelzpeak: | $T_m = -29^\circ \text{C}$ |

Beispiel 45**Ethen-Propen-Copolymerisation**

- 5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 10 g Propen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 20°C wurde der Druck von 2 bar mit Ethen auf 3 bar erhöht. Als Katalysator dienten 5×10^{-7} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ (Verbindung Nr. 31) und 3,3 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (5 mmol). Der
- 10 Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 3 bar auf 4 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 20°-24°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

- Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit
- 15 Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

- | | | |
|----|------------------------|--|
| 20 | Polymerausbeute: | 8,0 g |
| | Katalysator-Aktivität: | 32,0 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde |

FTIR:	Propen:	89 Gew.%
	Ethen:	11 Gew.%

- 25 Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 2,76 \text{ dl/g}$

GPC: (universelle Eichung unter Verwendung von Polystyrolstandards)	$M_w = 467 \text{ kg/mol}$
	$M_n = 104 \text{ kg/mol}$

- Hochtemperatur-GPC/Viskosimetrie-Kopplung: Das Polymer ist langkettenver-
- 30 zweigt.

DSC:	amorphes Copolymer	$T_g = -36^\circ\text{C} / -16^\circ\text{C}$
------	--------------------	---

Beispiel 46**Ethen-Propen-Copolymerisation**

- 5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 10 g Propen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 40°C wurde der Druck von 3 bar mit Ethen auf 4 bar erhöht. Als Katalysator dienten $2,5 \times 10^{-7}$ mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ (Verbindung Nr. 31) und 1,65 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (2,5 mmol). Der
- 10 Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 4 bar auf 5 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 40°-44°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

- Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit
- 15 Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

- Polymerausbeute: 5,6 g
- Katalysator-Aktivität: 44,8 Tonnen EP-Kautschuk pro
- 20 mol Zr und Stunde

FTIR:	Propen:	79 Gew. %
	Ethen:	21 Gew. %

- 25 Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° C: $[\eta] = 3,02$ dl/g

GPC: (universelle Eichung unter Verwendung von Polystyrolstandards)	$M_w = 422$ kg/mol
	$M_n = 173$ kg/mol

- Hochtemperatur-GPC/Viskosimetrie-Kopplung: Das Polymer ist langkettenver-
- 30 zweigt.

DSC:	amorphes Copolymer	$T_g = -38^\circ \text{C} / -24^\circ \text{C}$
------	--------------------	---

Beispiel 47**Ethen-Propen-Copolymerisation**

5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 10 g Propen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 40°C wurde der Druck von 3 bar mit Ethen auf 5 bar erhöht. Als Katalysator dienten $2,5 \times 10^{-7}$ mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ (Verbindung Nr. 31) und 1,65 ml einer 10%igen toluolischen MAO-Lösung (2,5 mmol). Der

10 Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 5 bar auf 7 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 40°-48°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit

15 Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Polymerausbeute:	5,7 g
Katalysator-Aktivität:	45,6 Tonnen EP-Kautschuk pro
20	mol Zr und Stunde

FTIR:	Propen:	65 Gew.%
	Ethen:	35 Gew.%

25 Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 4,35 \text{ dl/g}$

GPC: (universelle Eichung unter Verwendung von Polystyrolstandards)	$M_w = 659 \text{ kg/mol}$
	$M_n = 248 \text{ kg/mol}$

Hochtemperatur-GPC/Viskosimetrie-Kopplung:

30 Das Polymer ist langkettenverzweigt.

DSC:	amorphes Copolymer	$T_g = -51^\circ\text{C}$
------	--------------------	---------------------------

Beispiel 48**Ethen-Propen-Ethylidennorbornen-Terpolymerisation**

- 5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol, 10 g Propen und 2 g 5-Ethyliden-2-norbornen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 80°C wurde der Druck von 5,5 bar mit Ethen auf 7,5 bar erhöht. Als Katalysator dienten $2,5 \times 10^{-7}$ mol [(flu)Et₂PB(C₆F₅)₂(cp)ZrCl₂] (Verbindung Nr. 31) und 1,65 ml einer 10%igen
- 10 toluolischen MAO-Lösung (2,5 mmol). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 7,5 bar auf 9,5 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 80°-82°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.
- 15

Polymerausbeute:	5,4 g
Katalysator-Aktivität:	43,2 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

20

FTIR:	Propen:	34 Gew.%
	Ethen:	61 Gew.%
	ENB:	5 Gew.%

25 Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 1,78 \text{ dl/g}$

DSC: (2. Aufheizung)	Glasübergangstemperatur:	$T_g = -48^\circ\text{C}$
	Schmelzenthalpie:	$H_m = 42 \text{ J/g}$
	Schmelzpeak:	$T_{m1} = +6^\circ\text{C}$
		$T_{m2} = +75^\circ\text{C}$

30

Beispiel 49**Ethen-Propen-Ethylidennorbornen-Terpolymerisation**

- 5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes n-Hexan, 10 g Propen und 2 g 5-Ethyliden-2-norbornen vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 50° C wurde der Druck von 4 bar mit Ethen auf 6,5 bar erhöht. Als Katalysator dienten $2,5 \times 10^{-7}$ mol [(flu)Et₂PB(C₆F₅)₂(cp)ZrCl₂] (Verbindung Nr. 31) und 1,65 ml einer 10%igen
- 10 toluolischen MAO-Lösung (2,5 mmol). Der Katalysator wurde über eine Druckschleuse zugegeben und der Druck von 6,5 bar auf 9 bar erhöht. Die Polymerisation lief im Temperaturbereich 50°-55°C und wurde nach 30 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polymer wurde mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei
- 15 80°C getrocknet.

Polymerausbeute:	7,5 g
Katalysator-Aktivität:	60,0 Tonnen EP-Kautschuk pro mol Zr und Stunde

20 FTIR:

Propen:	39 Gew.%
Ethen:	53 Gew.%
ENB:	8 Gew.%

25 Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 2,32$ dl/g

GPC: (universelle Eichung unter Verwendung von Polystyrolstandards)	$M_w = 239$ kg/mol
	$M_n = 107$ kg/mol

30 DSC: (2. Aufheizung)

Glasübergangstemperatur:	$T_g = -47^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie:	$H_m = 10$ J/g
Schmelzpeak:	$T_m = -10^\circ\text{C}$

Vergleichsbeispiel 1 (Propen-Polymerisation)

In einen trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurde ca. 1 Mol Propen vorgelegt und bei 20°C die Polymerisation in Masse durch Katalysatorzugabe
 5 mittels einer Druckschleuse gestartet. Als Katalysator dienten 1×10^{-6} Mol $[(\text{Me}_3\text{Si-cp})\text{Ph}_2\text{PBCl}_2(\text{Cp})\text{ZrCl}_2]$ und 1×10^{-2} Mol MAO in 9 ml Toluol.

Die Innentemperatur stieg von 20° auf 24°C. Nach einer Stunde konnten nach Auf-
 arbeitung mit Ethanol/Salzsäure und Trocknung 3,2 g eines kautschukartigen
 10 Polypropylens isoliert werden.

Katalysator-Aktivität:	3,2 Tonnen pro mol·h
DSC:	amorphes PP, $T_g = -4^\circ\text{C}$
GPC (Polystyrol-Eichung):	$M_w = 143 \text{ kg/mol}$
15	$M_n = 28 \text{ kg/mol}$
Grenzviskosität (o-Cl ₂ -benzol, 140°C)	$\eta = 0,66 \text{ dl/g}$
NMR (Triadenanalyse)	37 % isotaktisch
	42 % ataktisch
	21 % syndiotaktisch

20

Hier wird die deutlich niedrigere Molmasse und Katalysatoraktivität deutlich.

Vergleichsbeispiel 2 (Ethen-Propen-Copolymerisation)

25 In einen trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurden 100 ml trockenes, unter Inertgas destilliertes Toluol und 10 g Propen vorgelegt. Bei 20°C wurde mittels einer Druckschleuse unter Druck der Katalysator zugegeben und sofort der Innendruck von 2,5 bar mit Ethen auf 6,5 bar erhöht. Die Innentemperatur stieg auf 28°C. Als Katalysator diente eine ca. 10 Minuten bei Raumtemperatur
 30 präformierte Mischung von 5×10^{-7} Mol $[(\text{Me}_3\text{Si-cp})\text{Ph}_2\text{PBCl}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 5×10^{-3} Mol Methylalumoxan (MAO) in 4,1 ml Toluol.

Die Polymerisation wurde nach 30 Minuten abgebrochen.

	Polymerausbeute:	5,2 g
5	Katalysatoraktivität:	20,8 Tonnen EP-Kautschuk pro Mol Katalysator und Stunde
	Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C:	$[\eta] = 1,51 \text{ dl/g}$
	GPC in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C:	$M_w = 309 \text{ kg/mol}$, $M_n = 106 \text{ kg/mol}$
	IR:	46 Gew.-% Propen, 54 Gew.-% Ethen
10	DSC:	amorphes Copolymer mit $T_g = -55^\circ\text{C}$

In Anbetracht der niedrigen Polymerisationstemperatur ist eine ungenügende Molmasse, die bei höheren Polymerisationstemperaturen deutlich schlechter werden wird, zu beobachten.

15

Vergleichsbeispiel 3 (Ethen-Propen-Ethylidennorbornen-Terpolymerisation)

Es wurde wie in Vergleichsbeispiel 2 verfahren, als Katalysator dienten jedoch $5 \times 10^{-7} \text{ mol}$ $\text{rac}[(\text{ind})\text{Et}_2\text{PBCl}_2(\text{ind})\text{ZrCl}_2]$ aktiviert mit $5 \times 10^{-3} \text{ Mol}$ MAO. Der Innendruck wurde mit Ethen um 2 bar erhöht. Die Polymerisation fand in Gegenwart von 1 g Ethylden-Norbornen (ENB) statt. Das gebildete Terpolymer (1,5 g) enthielt 63 Gew.-% Ethen, 35 Gew.-% Propen, 2 Gew.-% ENB. Die Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C betrug 1,86 dl/g. Die GPC-Messung in o-Cl₂-benzol bei 140°C ergab $M_w = 460 \text{ kg/mol}$, $M_n = 203 \text{ kg/mol}$. Die DSC-Messung in der 2. Aufheizung zeigte ein amorphes Polymer mit einem Glasübergang $T_g = -50^\circ\text{C}$.

20

25

In Anbetracht der niedrigen Polymerisationstemperatur ist eine ungenügende Molmasse, die bei höheren Polymerisationstemperaturen deutlich schlechter werden wird, zu beobachten.

30

Vergleichsbeispiel 4 (Ethen-Propen-ENB-Terpolymerisation)

Es wurde wie im vorstehenden Beispiel verfahren, aber die MAO-Menge betrug nur 1×10^{-3} Mol und die Polymerisationstemperatur 40 bis 45°C. Die Katalysatoraktivität war 4,4 Tonnen EPDM pro Mol Katalysator und Stunde. Die Grenzviskosität (o-Cl₂-benzol, 140°C) betrug 1,34 dl/g. Die Glasstufe war bei T_g = -52°C.

Deutlich wird die niedrige Aktivität und Molmasse.

Vergleichsbeispiel 5 (Ethen-Propen-ENB-Terpolymerisation)

Es wurde wie im vorstehenden Beispiel verfahren, jedoch wurde bei 40 bis 46°C in Gegenwart von 2 g ENB und mit 5×10^{-3} Mol MAO polymerisiert. Die Katalysatoraktivität war 11,2 Tonnen EPDM-Kautschuk pro Mol Katalysator und Stunde. Der η -Wert (o-Cl₂-benzol, 140°C) = 1,50 dl/g. $M_w = 302$ kg/mol, $M_n = 112$ kg/mol.

Die Copolymer-Zusammensetzung war:

69 Gew.-% Ethen, 28 Gew.-% Propen, 3 Gew.-% ENB.

Die Glasstufe lag bei T_g = -42°C.

Geringe Aktivität verbunden mit ungenügendem ENB-Einbau.

Patentansprüche

1. Übergangsmetallverbindungen mit wenigstens zwei π -Systemen und mindestens einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den π -Systemen,
5 dadurch gekennzeichnet, dass diese Übergangsmetallverbindungen an wenigstens einem Akzeptoratom mindestens eine fluorsubstituierte Arylgruppe besitzen.
2. Übergangsmetallverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Akzeptorgruppe als Akzeptoratom ein Element aus der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente nach IUPAC 1985 enthält.
3. Übergangsmetallverbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass alle Substituenten an dem Akzeptoratom fluorsubstituierte
15 Arylgruppen sind.
4. Übergangsmetallverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die fluorsubstituierte Arylgruppe perfluoriert ist.
- 20 5. Übergangsmetallverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die fluorsubstituierte Arylgruppe ein Perfluorphenyl-Substituent ist.
6. Übergangsmetallverbindungen gemäß Anspruch 1, wobei die π -Systeme
25 Cyclopentadienyl-, Indenyl- und/oder Fluorenylliganden sind.
7. Verwendung der Übergangsmetallverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Katalysatoren.
- 30 8. Reaktionsprodukte von Cokatalysatoren mit Übergangsmetallverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

9. Verfahren zur Homo- oder Copolymerisation eines oder mehrerer Olefine, i-Olefine, Alkine oder Diolefine als Monomere oder zur ringöffnenden Polyaddition in der Gas-, Lösungs-, Masse-, Hochdruck- oder Slurry-Phase bei -60 bis +250°C, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart wenigstens einer Übergangsmetallverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 oder einem Reaktionsprodukt gemäß Anspruch 8 durchgeführt wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in Gegenwart eines oder mehrerer Cokatalysatoren durchgeführt wird.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Übergangsmetallverbindungen und/oder die Cokatalysatoren vor der Polymerisation auf einen Träger aufbringt und dann in geträgerter Form einsetzt.
12. Verwendung der Übergangsmetallverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 oder Anspruch 8 als Katalysatorkomponenten für die Herstellung von ultrahochmolekularem Polyethylen mit $M_w \geq 10^6$ g/mol.
13. Verwendung der Übergangsmetallverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und Anspruch 8 als Katalysatorkomponenten für die Herstellung von hochmolekularem EP(D)M mit $M_w \geq 10^5$ g/mol.
14. Verwendung der Übergangsmetallverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und Anspruch 8 als Katalysatorkomponenten für die Herstellung von ultrahochmolekularem EP(D)M mit $M_w \geq 10^6$ g/mol.
15. Verwendung der Übergangsmetallverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und Anspruch 8 als Katalysatorkomponenten für die Herstellung von hochmolekularem Polypropylen mit $M_w \geq 10^5$ g/mol.

16. Verwendung der Übergangsmetallverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und Anspruch 8 als Katalysatorkomponenten für die Herstellung von ultrahochmolekularem Polypropylen mit $M_w \geq 10^6$ g/mol.
- 5
17. Verwendung der Übergangsmetallverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und Anspruch 8 als Katalysatorkomponenten für die Herstellung von ataktischem hochmolekularem Polypropylen mit $M_w \geq 10^5$ g/mol.
- 10
18. Verwendung der Übergangsmetallverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und Anspruch 8 als Katalysatorkomponenten für die Herstellung von langkettenverzweigten Polymeren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 02/02831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BOCHMANN, MANFRED ET AL: "Anionic and zwitterionic metallocene complexes derived from novel boratocyclopentadienyl ligands" J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN. (1995), (20), 2081-2 , XP001074054 Schema 1; Verbindungen 3a-c, 4a-c, 6 Schema 2; Edukt und Produkt page 2081	1-18
X	REETZ, MANFRED T. ET AL: "Preparation and catalytic activity of boron-substituted zirconocenes" CHIMIA (1995), 49(12), 501-3 , XP008005572 Schema 2, Verbindungen 4c und 5c page 501	1-18
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 July 2002

Date of mailing of the international search report

02/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bader, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/02831

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DUCHATEAU, ROBBERT ET AL: "Synthesis of Cyclopentadienyl-, Indenyl-, and Fluorenylbis(pentafluorophenyl)boranes as Ligands in Titanium and Zirconium Half-Sandwich Complexes. The Crystal Structures of 'C13H9B(C6F5)2.cntdot.t-BuNH2!, 'C13H8SiMe3B(C6F5)2!, and {.eta.5-C5H4B(C6F5)2}TiC13" ORGANOMETALLICS, vol. 16, no. 23, 1997, pages 4995-5005, XP001089836 page 4999; table 1 page 5003; figure 3</p>	1-18
X	<p>LANCASTER, SIMON J. ET AL: "Borato-Cyclopentadienyl Half-Sandwich Complexes. Crystal Structures of 'Net4! 'C5H5B(C6F5)3!.cntdot.CH2C12 and 'Net4!2' {C5H4B(C6F5)3}Zr(.mu.- C1)C12!2" ORGANOMETALLICS, vol. 17, no. 18, 1998, pages 3829-3831, XP001089833 page 3830 -page 3831</p>	1-18
X	<p>HARLAN, C. JEFF ET AL: "The One-Electron Oxidation of an Azazirconacyclobutene in the Presence of B(C6F5)3" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (1999), 121(31), 7274-7275 , XP001089842 Verbindung 4 page 7275</p>	1-6
X	<p>BRAUNSCHWEIG, HOLGER ET AL: "Reactions of '(.eta.5-C5R5)2WH2! with boranes" ZEITSCHRIFT FUER NATURFORSCHUNG, B: CHEMICAL SCIENCES (1999), 54(7), 839-842 , XP001074055 page 839</p>	1-6
X	<p>DOERRER, LINDA H. ET AL: "Electrophilic addition reactions of the Lewis acids B(C6F5)2R 'R = C6F5, Ph, H or Cl! with the metallocene hydrides 'M(.eta.-C5H5)2H2! (M = Mo or W), 'Re(.eta.-C5H5)2H! and 'Ta(.eta.-C5H5)2H3!" DALTON (2000), (5), 813-820 , XP001009404 page 815; figure 1</p>	1-6

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/02831

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No. *
X	LANCASTER, SIMON J. ET AL: "Synthetic, Reactivity, and Structural Studies on Borylcyclopentadienyl Complexes of Titanium: New CpB Titanocene Complexes with C-B-Cl, C-B-O, and C-B-N Bridges (CpB = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$)" ORGANOMETALLICS (2000), 19(8), 1599-1608 , XP001089861 page 1601 -page 1602; table 1 ---	1-6
X	CARPENTER, BRYON E. ET AL: "Synthesis of the diborylated ferrocene 1,1'-bis(bis(pentafluorophenyl)boryl ferrocene and the x-ray structure of its trimethylphosphine adduct" CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY (2001), 79(3), 291-295 , March 2001 (2001-03), XP001074056 page 292 ---	1-6
X,P	CARPENTER, BRYON E. ET AL: "Synthesis, characterization and chemistry of bis-(pentafluorophenyl)boryl ferrocene" CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY (2001), 79(5/6), 857-867 , 5 July 2001 (2001-07-05), XP001074058 page 861 ---	1-6
X,P	LIU, SHENGMING ET AL: "Formation of Trinobocene Cationic and Neutral Mononobocene Species as a Function of Solvent in the Reaction of $\text{Cp}_2\text{Nb}\{(\mu\text{-H})_2\text{BR}_2\}$ ($\text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_5\text{H}_{10}, \text{C}_8\text{H}_{14}$) with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ " ORGANOMETALLICS, vol. 20, no. 26, 21 November 2001 (2001-11-21), pages 5717-5723, XP001089860 Reaktion (2), Verbindung 2 page 5719 ---	1-6
X	EP 0 748 821 A (HOECHST AG) 18 December 1996 (1996-12-18) page 5, line 36 -page 12, line 11 ---	1-18
X	GB 2 303 367 A (BP CHEM INT LTD) 19 February 1997 (1997-02-19) page 2, line 10 - line 15 page 5 -page 8 ---	1-18

	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/02831

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 15581 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ; REETZ MANFRED T (DE); BRUEMMER HANN) 1 May 1997 (1997-05-01) page 12 -page 13 page 28 -page 29; claims 8,9 page 30; claim 13 ---	1-18
X	WO 98 01456 A (MOBIL OIL CORP) 15 January 1998 (1998-01-15) page 12, line 6 -page 14, line 34 ---	1-18
X	WO 98 06759 A (CALIFORNIA INST OF TECHN) 19 February 1998 (1998-02-19) page 12 ---	1-18
X	US 5 854 166 A (CHEN YOU-XIAN ET AL) 29 December 1998 (1998-12-29) abstract ---	1-18
X	WO 99 64476 A (UNIVATION TECH LLC) 16 December 1999 (1999-12-16) page 17 -page 28 ---	1-18
X	WO 00 09514 A (DOW CHEMICAL CO) 24 February 2000 (2000-02-24) page 25; claim 1 ---	1-18
X	WO 00 37513 A (UNIVATION TECH LLC) 29 June 2000 (2000-06-29) figure 1 ---	1-18
X	US 6 130 302 A (CHEN YOU-XIAN ET AL) 10 October 2000 (2000-10-10) figures 2A-C ---	1-18
X	WO 00 35973 A (ERKER GERHARD ; KEHR GERALD (DE); TARGOR GMBH (DE); KRATZER ROLAND) 22 June 2000 (2000-06-22) page 7, line 15 -page 83, line 16 page 96; claim 1 ---	1-18
X	WO 99 14222 A (DOW CHEMICAL CO) 25 March 1999 (1999-03-25) page 14, line 24 - line 31 -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/02831

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0748821	A	18-12-1996	DE 19525125 A1 AT 172992 T BR 9602734 A CN 1144808 A DE 59600760 D1 EP 0748821 A1 ES 2124054 T3 JP 9003084 A US 5807936 A	16-01-1997 15-11-1998 22-04-1998 12-03-1997 10-12-1998 18-12-1996 16-01-1999 07-01-1997 15-09-1998
GB 2303367	A	19-02-1997	NONE	
WO 9715581	A	01-05-1997	DE 19539650 A1 WO 9715581 A1 EP 0866795 A1 JP 2000500435 T US 5962718 A	30-04-1997 01-05-1997 30-09-1998 18-01-2000 05-10-1999
WO 9801456	A	15-01-1998	US 5712354 A AU 716491 B2 AU 3642797 A CA 2260174 A1 EP 0977762 A1 JP 2001513074 T TW 380144 B WO 9801456 A1	27-01-1998 24-02-2000 02-02-1998 15-01-1998 09-02-2000 28-08-2001 21-01-2000 15-01-1998
WO 9806759	A	19-02-1998	AU 4053297 A EP 0920455 A1 WO 9806759 A1 US 5939503 A	06-03-1998 09-06-1999 19-02-1998 17-08-1999
US 5854166	A	29-12-1998	EP 0958051 A1 US 6130302 A US 6262200 B1 US 6229034 B1 US 6218332 B1 US 6388114 B1 JP 2001527459 T WO 9807515 A1	24-11-1999 10-10-2000 17-07-2001 08-05-2001 17-04-2001 14-05-2002 25-12-2001 26-02-1998
WO 9964476	A	16-12-1999	AU 743376 B2 AU 4333399 A BR 9911158 A CA 2330529 A1 EP 1090045 A1 JP 2002517571 T WO 9964476 A1 US 6211312 B1	24-01-2002 30-12-1999 03-04-2001 16-12-1999 11-04-2001 18-06-2002 16-12-1999 03-04-2001
WO 0009514	A	24-02-2000	AT 217318 T AU 4440499 A AU 4564699 A AU 4564899 A DE 69901451 D1 EP 1104429 A1 EP 1105398 A1 EP 1104430 A1	15-05-2002 06-03-2000 06-03-2000 06-03-2000 13-06-2002 06-06-2001 13-06-2001 06-06-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/02831

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0009514	A		WO 0009523 A1	24-02-2000
			WO 0009514 A1	24-02-2000
			WO 0009524 A1	24-02-2000
			US 6140521 A	31-10-2000
			US 6162935 A	19-12-2000
			US 6211111 B1	03-04-2001
			US 2001018396 A1	30-08-2001
WO 0037513	A	29-06-2000	AU 1836200 A	12-07-2000
			BR 9915769 A	13-11-2001
			EP 1144467 A1	17-10-2001
			WO 0037513 A1	29-06-2000
			US 6291610 B1	18-09-2001
			US 2001044509 A1	22-11-2001
US 6130302	A	10-10-2000	US 5854166 A	29-12-1998
			US 6229034 B1	08-05-2001
			US 6262200 B1	17-07-2001
			US 6218332 B1	17-04-2001
			US 6388114 B1	14-05-2002
			EP 0958051 A1	24-11-1999
			JP 2001527459 T	25-12-2001
			WO 9807515 A1	26-02-1998
WO 0035973	A	22-06-2000	DE 19857377 A1	15-06-2000
			DE 19903306 A1	03-08-2000
			WO 0035973 A1	22-06-2000
			EP 1054914 A1	29-11-2000
			BR 0004493 A	19-12-2000
			WO 0044799 A1	03-08-2000
			WO 0020466 A1	13-04-2000
			EP 1082363 A1	14-03-2001
WO 9914222	A	25-03-1999	AU 9037598 A	05-04-1999
			BR 9812308 A	05-09-2000
			CA 2303519 A1	25-03-1999
			CN 1270596 T	18-10-2000
			EP 1015462 A1	05-07-2000
			JP 2001516762 T	02-10-2001
			NO 20001306 A	14-03-2000
			TR 200000665 T2	21-09-2000
			WO 9914222 A1	25-03-1999
			US 6153776 A	28-11-2000
			US 6284698 B1	04-09-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/02831

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BOCHMANN, MANFRED ET AL: "Anionic and zwitterionic metallocene complexes derived from novel boratocyclopentadienyl ligands" J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN. (1995), (20), 2081-2, XP001074054 Schema 1; Verbindungen 3a-c, 4a-c, 6 Schema 2; Edukt und Produkt Seite 2081	1-18
X	REETZ, MANFRED T. ET AL: "Preparation and catalytic activity of boron-substituted zirconocenes" CHIMIA (1995), 49(12), 501-3, XP008005572 Schema 2, Verbindungen 4c und 5c Seite 501	1-18
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Juli 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/08/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bader, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02831

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DUCHATEAU, ROBERT ET AL: "Synthesis of Cyclopentadienyl-, Indenyl-, and Fluorenylbis(pentafluorophenyl)boranes as Ligands in Titanium and Zirconium Half-Sandwich Complexes. The Crystal Structures of</p> <p>'C13H9B(C6F5)2.cntdot.t-BuNH2!, 'C13H8SiMe3B(C6F5)2!, and {.eta.5-C5H4B(C6F5)2}TiCl3"</p> <p>ORGANOMETALLICS, Bd. 16, Nr. 23, 1997, Seiten 4995-5005, XP001089836 Seite 4999; Tabelle 1 Seite 5003; Abbildung 3</p>	1-18
X	<p>LANCASTER, SIMON J. ET AL: "Borato-Cyclopentadienyl Half-Sandwich Complexes. Crystal Structures of 'Net4!'C5H5B(C6F5)3!.cntdot.CH2Cl2 and 'Net4!'2'{C5H4B(C6F5)3}Zr(.mu.- Cl)Cl2!2"</p> <p>ORGANOMETALLICS, Bd. 17, Nr. 18, 1998, Seiten 3829-3831, XP001089833 Seite 3830 -Seite 3831</p>	1-18
X	<p>HARLAN, C. JEFF ET AL: "The One-Electron Oxidation of an Azazirconacyclobutene in the Presence of B(C6F5)3"</p> <p>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (1999), 121(31), 7274-7275 , XP001089842 Verbindung 4 Seite 7275</p>	1-6
X	<p>BRAUNSCHWEIG, HOLGER ET AL: "Reactions of '(.eta.5-C5R5)2WH2! with boranes"</p> <p>ZEITSCHRIFT FUER NATURFORSCHUNG, B: CHEMICAL SCIENCES (1999), 54(7), 839-842 , XP001074055 Seite 839</p>	1-6
X	<p>DOERRER, LINDA H. ET AL: "Electrophilic addition reactions of the Lewis acids B(C6F5)2R 'R = C6F5, Ph, H or Cl! with the metallocene hydrides 'M(.eta.-C5H5)2H2! (M = Mo or W), 'Re(.eta.-C5H5)2H! and 'Ta(.eta.-C5H5)2H3!"</p> <p>DALTON (2000), (5), 813-820 , XP001009404 Seite 815; Abbildung 1</p>	1-6

-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/02831

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	LANCASTER, SIMON J. ET AL: "Synthetic, Reactivity, and Structural Studies on Borylcyclopentadienyl Complexes of Titanium: New CpB Titanocene Complexes with C-B-Cl, C-B-O, and C-B-N Bridges (CpB = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$)" ORGANOMETALLICS (2000), 19(8), 1599-1608 , XP001089861 Seite 1601 -Seite 1602; Tabelle 1 ---	1-6
X	CARPENTER, BRYON E. ET AL: "Synthesis of the diborylated ferrocene 1,1'-bis[bis(pentafluorophenyl)bor 1]ferrocene and the x-ray structure of its trimethylphosphine adduct" CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY (2001), 79(3), 291-295 , März 2001 (2001-03), XP001074056 Seite 292 ---	1-6
X,P	CARPENTER, BRYON E. ET AL: "Synthesis, characterization and chemistry of bis-(pentafluorophenyl)boryl ferrocene" CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY (2001), 79(5/6), 857-867 , 5. Juli 2001 (2001-07-05), XP001074058 Seite 861 ---	1-6
X,P	LIU, SHENGMING ET AL: "Formation of Trinobocene Cationic and Neutral Mononobocene Species as a Function of Solvent in the Reaction of $\text{Cp}_2\text{Nb}\{(\mu\text{-H})_2\text{BR}_2\}$ ($\text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_5\text{H}_{10}, \text{C}_8\text{H}_{14}$) with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ " ORGANOMETALLICS, Bd. 20, Nr. 26, 21. November 2001 (2001-11-21), Seiten 5717-5723, XP001089860 Reaktion (2), Verbindung 2 Seite 5719 ---	1-6
X	EP 0 748 821 A (HOECHST AG) 18. Dezember 1996 (1996-12-18) Seite 5, Zeile 36 -Seite 12, Zeile 11 ---	1-18
X	GB 2 303 367 A (BP CHEM INT LTD) 19. Februar 1997 (1997-02-19) Seite 2, Zeile 10 - Zeile 15 Seite 5 -Seite 8 ---	1-18

	-/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02831

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 15581 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;REETZ MANFRED T (DE); BRUEMMER HANN) 1. Mai 1997 (1997-05-01) Seite 12 -Seite 13 Seite 28 -Seite 29; Ansprüche 8,9 Seite 30; Anspruch 13 ----	1-18
X	WO 98 01456 A (MOBIL OIL CORP) 15. Januar 1998 (1998-01-15) Seite 12, Zeile 6 -Seite 14, Zeile 34 ----	1-18
X	WO 98 06759 A (CALIFORNIA INST OF TECHN) 19. Februar 1998 (1998-02-19) Seite 12 ----	1-18
X	US 5 854 166 A (CHEN YOU-XIAN ET AL) 29. Dezember 1998 (1998-12-29) Zusammenfassung ----	1-18
X	WO 99 64476 A (UNIVATION TECH LLC) 16. Dezember 1999 (1999-12-16) Seite 17 -Seite 28 ----	1-18
X	WO 00 09514 A (DOW CHEMICAL CO) 24. Februar 2000 (2000-02-24) Seite 25; Anspruch 1 ----	1-18
X	WO 00 37513 A (UNIVATION TECH LLC) 29. Juni 2000 (2000-06-29) Abbildung 1 ----	1-18
X	US 6 130 302 A (CHEN YOU-XIAN ET AL) 10. Oktober 2000 (2000-10-10) Abbildungen 2A-C ----	1-18
X	WO 00 35973 A (ERKER GERHARD ;KEHR GERALD (DE); TARGOR GMBH (DE); KRATZER ROLAND) 22. Juni 2000 (2000-06-22) Seite 7, Zeile 15 -Seite 83, Zeile 16 Seite 96; Anspruch 1 ----	1-18
X	WO 99 14222 A (DOW CHEMICAL CO) 25. März 1999 (1999-03-25) Seite 14, Zeile 24 - Zeile 31 -----	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02831

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0748821 A	18-12-1996	DE 19525125 A1	16-01-1997
		AT 172992 T	15-11-1998
		BR 9602734 A	22-04-1998
		CN 1144808 A	12-03-1997
		DE 59600760 D1	10-12-1998
		EP 0748821 A1	18-12-1996
		ES 2124054 T3	16-01-1999
		JP 9003084 A	07-01-1997
		US 5807936 A	15-09-1998
GB 2303367 A	19-02-1997	KEINE	
WO 9715581 A	01-05-1997	DE 19539650 A1	30-04-1997
		WO 9715581 A1	01-05-1997
		EP 0866795 A1	30-09-1998
		JP 2000500435 T	18-01-2000
		US 5962718 A	05-10-1999
WO 9801456 A	15-01-1998	US 5712354 A	27-01-1998
		AU 716491 B2	24-02-2000
		AU 3642797 A	02-02-1998
		CA 2260174 A1	15-01-1998
		EP 0977762 A1	09-02-2000
		JP 2001513074 T	28-08-2001
		TW 380144 B	21-01-2000
WO 9806759 A	19-02-1998	WO 9801456 A1	15-01-1998
		AU 4053297 A	06-03-1998
		EP 0920455 A1	09-06-1999
		WO 9806759 A1	19-02-1998
		US 5939503 A	17-08-1999
US 5854166 A	29-12-1998	EP 0958051 A1	24-11-1999
		US 6130302 A	10-10-2000
		US 6262200 B1	17-07-2001
		US 6229034 B1	08-05-2001
		US 6218332 B1	17-04-2001
		US 6388114 B1	14-05-2002
		JP 2001527459 T	25-12-2001
		WO 9807515 A1	26-02-1998
WO 9964476 A	16-12-1999	AU 743376 B2	24-01-2002
		AU 4333399 A	30-12-1999
		BR 9911158 A	03-04-2001
		CA 2330529 A1	16-12-1999
		EP 1090045 A1	11-04-2001
		JP 2002517571 T	18-06-2002
		WO 9964476 A1	16-12-1999
		US 6211312 B1	03-04-2001
WO 0009514 A	24-02-2000	AT 217318 T	15-05-2002
		AU 4440499 A	06-03-2000
		AU 4564699 A	06-03-2000
		AU 4564899 A	06-03-2000
		DE 69901451 D1	13-06-2002
		EP 1104429 A1	06-06-2001
		EP 1105398 A1	13-06-2001
		EP 1104430 A1	06-06-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/02831

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0009514	A		WO 0009523 A1	24-02-2000
			WO 0009514 A1	24-02-2000
			WO 0009524 A1	24-02-2000
			US 6140521 A	31-10-2000
			US 6162935 A	19-12-2000
			US 6211111 B1	03-04-2001
			US 2001018396 A1	30-08-2001
WO 0037513	A	29-06-2000	AU 1836200 A	12-07-2000
			BR 9915769 A	13-11-2001
			EP 1144467 A1	17-10-2001
			WO 0037513 A1	29-06-2000
			US 6291610 B1	18-09-2001
			US 2001044509 A1	22-11-2001
US 6130302	A	10-10-2000	US 5854166 A	29-12-1998
			US 6229034 B1	08-05-2001
			US 6262200 B1	17-07-2001
			US 6218332 B1	17-04-2001
			US 6388114 B1	14-05-2002
			EP 0958051 A1	24-11-1999
			JP 2001527459 T	25-12-2001
			WO 9807515 A1	26-02-1998
WO 0035973	A	22-06-2000	DE 19857377 A1	15-06-2000
			DE 19903306 A1	03-08-2000
			WO 0035973 A1	22-06-2000
			EP 1054914 A1	29-11-2000
			BR 0004493 A	19-12-2000
			WO 0044799 A1	03-08-2000
			WO 0020466 A1	13-04-2000
			EP 1082363 A1	14-03-2001
WO 9914222	A	25-03-1999	AU 9037598 A	05-04-1999
			BR 9812308 A	05-09-2000
			CA 2303519 A1	25-03-1999
			CN 1270596 T	18-10-2000
			EP 1015462 A1	05-07-2000
			JP 2001516762 T	02-10-2001
			NO 20001306 A	14-03-2000
			TR 200000665 T2	21-09-2000
			WO 9914222 A1	25-03-1999
			US 6153776 A	28-11-2000
			US 6284698 B1	04-09-2001